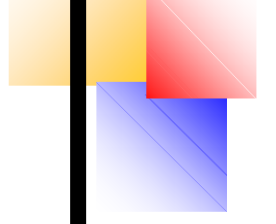


سلاسل المنجد - دروس و تمارين



السلسلة 3-04-1

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 نابت بلقاسم - الخروب - قسنطينة

fares_fergani@yahoo.fr

الإصدار : جوان/2022

فهرس



تطور مجلة كيميائية نحو حالة التوازن

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

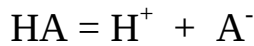
السلسلة 04-3-01

عرض نظري و تمارين

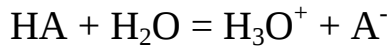
1- مفهوم الحمض و الأساس

• مفهوم الحمض :

- حسب برونشتد الحمض HA هو كل فرد كيميائي جزيئيا كان أم شارديا قادر على التخلي عن بروتون H^+ خلال تفاعل كيميائي . وفق المعادلة :



- ينحل الحمض HA في الماء وفق المعادلة :

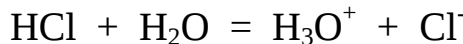


و بالتالي يمكن القول أن الحمض هو كل فرد كيميائي قادر على إعطاء شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ أثناء انحلاله في الماء .

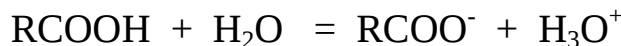
- إذا كان الحمض HA تام الانحلال في الماء يقال عنه حمض قوي ، أما إذا كان انحلاله في الماء جزئيا يقال عنه حمض ضعيف .

أمثلة :

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

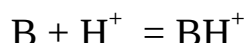


• كل الأحماض التي من الشكل RCOOH (مثل حمض الميثانويك HCOOH ، الإيثانويك CH_3COOH ، حمض البنزويك C_6H_5COOH) هي أحماض ضعيفة تنحل في الماء وفق المعادلة الكيميائية التالية :



• مفهوم الأساس :

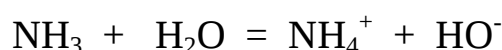
- حسب برونشند الأساس B هو كل فرد كيميائي جزيئيا كان أم شارديا قادر على تثبيت بروتون H^+ خلال تفاعل كيميائي . وفق المعادلة :

**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 HO^- ، وفق المعادلة :



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

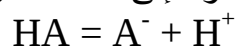


يقال عن الماء في هذه الحالة و كذلك كل نوع كيميائي يسلك هذا السلوك أنه مذبذب .

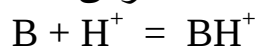
• مفهوم الثنائية (أساس/حمض) :

- لكل حمض أساس مرافق و لكل أساس حمض مرافق .

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



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



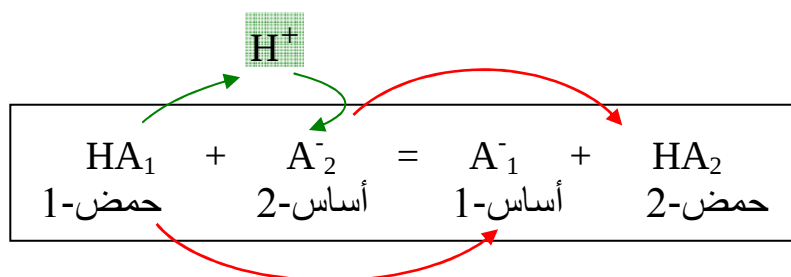
- نرمز للحمض و أساسه المرافق أو الأساس و حمضه المرافق بثنائية تكون دوما من الشكل (أساس/حمض) تدعى الثنائية حمض أساس .

أمثلة لبعض الثنائيات :

الحمض	الأساس	الثنائية (أساس/حمض)
H_2O	OH^-	(H_2O/HO^-)
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)

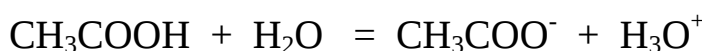
• مفهوم التفاعل حمض - أساس :

التفاعل حمض-أساس هو كل تفاعل يحدث فيه تبادل بروتوني (فقدان و اكتساب بروتون H^+) بين حمض-1 لثنائية (HA_1/A_1^-) و أساس-2 لثنائية أخرى (HA_2/A_2^-) وفق الآلية المبينة في المعادلة التالية :

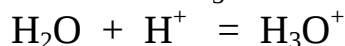


أمثلة :

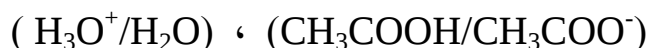
• ينحل حمض الإيثانويك CH_3COOH في الماء وفق المعادلة :



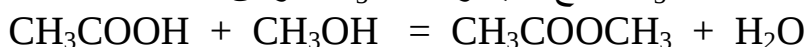
هذا التفاعل هو تفاعل حمض-أساس ، لأنه حدث فيه تبادل بروتوني كما يلي :



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



• يتفاعل حمض الإيثانويك CH_3COOH مع الميثانول CH_3OH 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) الداخلة في التفاعل .

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

الأجوبة :

التفاعل حمض أساس :

التفاعل	تفاعل حمض أساس أم لا	التبادل البروتوني الحادث	الثنائيات (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		

2- pH المحاليل المائية

● مفهوم الـ pH :

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

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

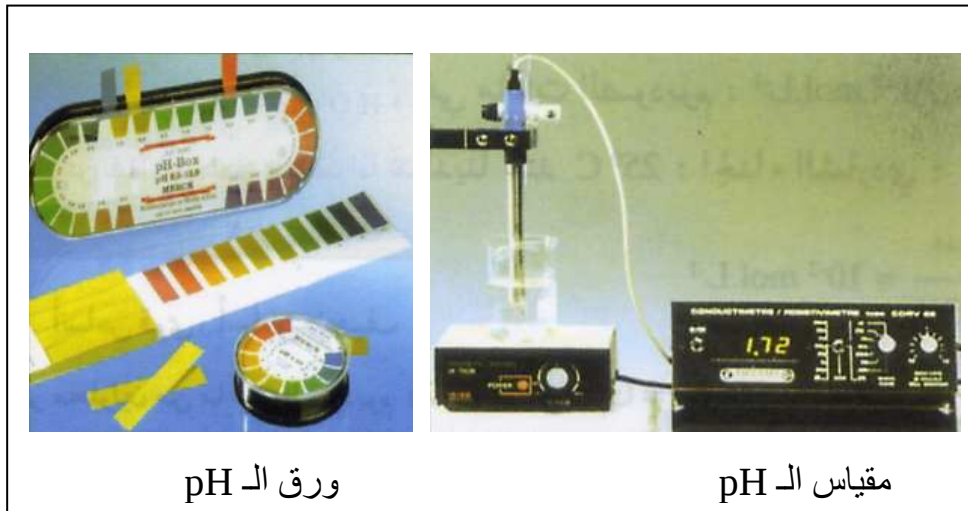
و هذه العلاقة تكافئ :

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

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

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



ورق الـ pH

مقياس الـ pH

● الجداء الشاردي للماء في المحاليل المائية :

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

$$H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$$
- هذا التفكك ضعيف جدا ، ما يجعل الماء المقطر ناقل ضعيف جدا للتيار الكهربائي .
- في الدرجة $25^\circ C$ يكون :

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

و عند هذه الدرجة يكون أيضا :

$$[H_3O^+][HO^-] = 10^{-14}$$

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

$$Ke = [H_3O^+][HO^-]$$

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

- إذا ازدادت قيمة $[H_3O^+]$ في محلول ما ، ينتج عنها نقصان في قيمة $[HO^-]$ كي يبقى الجداء $[H_3O^+][HO^-]$ ثابت في المحلول .

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

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

- مثلما عرفنا الـ pH فإن الـ pKe يعبر عنه بالعلاقة :

$$pKe = - \log Ke$$

و هذه العلاقة تكافئ :

$$Ke = 10^{-pKe}$$

مثال :

في الدرجة 25°C يكون :

$$K_e = 10^{-14} \rightarrow pK_e = 14$$

في الدرجة 60°C يكون :

$$K_e = 10^{-13} \rightarrow pK_e = 13$$

مثال تدريبي على استخدام عبارة الـ pH و عبارة الجداء الشاردي للماء Ke :

أكمل الجدول التالي علما أن القيم معطاة عند الدرجة 25°C .

pH	2		3.4	8		
$[H_3O^+]$ (mol.L ⁻¹)		$4 \cdot 10^{-3}$			$1.25 \cdot 10^{-9}$	
$[HO^-]$ (mol.L ⁻¹)						$1.25 \cdot 10^{-4}$

الإجابة :

pH	2	2.4	3.4	8	8.9	10.1
$[H_3O^+]$ (mol.L ⁻¹)	10^{-2}	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	10^{-8}	$1.25 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-11}$
$[HO^-]$ (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 الـ pH :

في الماء المقطر و المحلول المعتدل يكون :

$$[H_3O^+] = [HO^-]$$

ومنه يكون :

$$K_e = [H_3O^+][HO^-] = [H_3O^+]^2 \rightarrow K_e = [H_3O^+]^2$$

$$\log K_e = \log [H_3O^+]^2 \rightarrow \log K_e = 2 \log [H_3O^+]$$

$$-\log K_e = 2(-\log [H_3O^+]) \rightarrow pK_e = 2pH$$

إذن :

$$pH = \frac{1}{2} pK_e$$

- أثناء انحلال حمض في الماء المقطر نحصل على محلول حمضي ، و عندها يزداد $[H_3O^+]$ و ينقص الـ pH ليصبح :

$$pH < \frac{1}{2} pK_e$$

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

$$\text{pH} > \frac{1}{2} \text{pK}_e$$

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

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

مثال :

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

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

3- التوازن الكيميائي

● مفهوم التوازن الكيميائي :

- إذا كان التفاعل الكيميائي عكوس فهو حتما سيكون غير تام لأن الأنواع الكيميائية الناتجة تتفاعل بعدما تتشكل ، و هذا ما يجعل المتفاعلات لا تختفي كليا .
 - 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 متساويين في السرعة (توازن ديناميكي) .

● كسر التفاعل : Q_r

- نعتبر جملة كيميائية تتكون من الأنواع الكيميائية A ، B ، C ، D متوازنة و وفق المعادلة :
 $a A + b B = c C + d D$
 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 بـ τ و هي بدون وحدة و محصورة بين 0 و 1 بالعلاقة :

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

- في نهاية التفاعل أين يكون $x = x_f$ ، 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 $Q_{rf} \gg 10^4$ ، 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 المحلول الحمضي ذو التركيز C_a الناتج عن حل الحمض HA في الماء المقطر يمكن اثبات :

$$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C_a}$$

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

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

لهذا يمكن القول :

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

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

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

$$[HO^-]_f = C_b$$

مثال-1:

محلول حمض كلور الهيدروجين ذو $pH = 2$ ، أحسب تركيزه المولي C_a ، علما أن كلور الهيدروجين HCl حمض قوي .

الجواب :

بما أن HCl حمض قوي يكون :

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

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

مثال-2:

محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C_b = 0.1 \text{ mol/L}$ ، أحسب قيمة الـ pH في هذا المحلول علما أن هيدروكسيد الصوديوم NaOH أساس قوي .

الجواب :

بما أن محلول هيدروكسيد الصوديوم أساس قوي يكون :

$$[HO^-]_f = C_b = 0.1 \text{ mol/L} \rightarrow [H_3O^+]_f = \frac{K_e}{[HO^-]} = \frac{10^{-14}}{0.1} = 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_f = 13$$

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

1- لدينا محلول لحمض الإيثانويك CH_3COOH تركيزه المولي الابتدائي $C_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ وحجمه

$V_1 = 100 \text{ ml}$ قيمة الـ pH له $pH = 3,7$ عند الدرجة $25^\circ C$.

أ- أكتب معادلة انحلال 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} . ماذا تستنتج ؟

د- أكتب عبارة ثابت التوازن للتفاعل ثم بين أنه يساوي القيمة : $K_1 = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

2- نقيس عند الدرجة 25°C الناقلية النوعية لمحلول آخر لحمض الإيثانويك تركيزه $C_2 = 0.1 \text{ mol/L}$ فنجد : $\sigma_f = 5 \cdot 10^{-2} \text{ S/m}$.

أ- اعتمادا على جدول التقدم أثبت ما يلي :

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

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

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

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

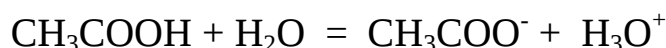
د- أحسب ثابت التوازن الكيميائي K_2 في هذا التفاعل .

3- من خلال قيم كل من τ_{f1} ، τ_{f2} ، K_1 ، K_2 ، ما تأثير التراكيز الابتدائية على ثابت التوازن K و نسبة التقدم النهائي τ_f .

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

الاجوبة :

1-أ- معادلة الانحلال :



ب- جدول التقدم النهائي :

الحالة	التقدم	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
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 اعتبرنا التفاعل تام :

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

ج- التقدم النهائي x_f :

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

من جدول التقدم :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{f1} = \frac{n_{1f}(\text{H}_3\text{O}^+)}{V_1} = \frac{x_{f1}}{V_1} \rightarrow x_{f1} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{f1} \cdot V_1$$

$$x_{f1} = 2.10^{-4} \cdot 0.1 = 2.10^{-5} \text{ mol}$$

- النسبة النهائية للتقدم τ_f :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} \rightarrow \tau_{f1} = \frac{2.10^{-5}}{2.7 \cdot 10^{-4}} = 0.074 \quad (7.4\%)$$

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 :

$$K_1 = \frac{[H_3O^+]_{f1} [CH_3COO^-]_{f1}}{[CH_3COOH]_{f1}}$$

إثبات أن $K = 1.6 \cdot 10^{-5}$:

$$\bullet [H_3O^+]_{f1} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\bullet [CH_3COO^-]_{f1} = \frac{x_{f1}}{V_1} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{0.1} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\bullet [CH_3COOH]_{f1} = \frac{CV - x_{f1}}{V} = \frac{2.7 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-5}}{0.1} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

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

$$\text{2-أ- إثبات } [CH_3COO^-]_f = [H_3O^+]_f$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$\bullet [CH_3COO^-]_f = \frac{n_f(CH_3COO^-)}{V} = \frac{x_f}{V}$$

$$[CH_3COO^-]_f = [H_3O^+]_f$$

$$\bullet \text{إثبات } [CH_3COOH]_f = C - [H_3O^+]_f$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$\bullet [CH_3COOH]_f = \frac{n_f(CH_3COOH)}{V} = \frac{CV - x_f}{V}$$

$$[CH_3COOH]_f = \frac{CV}{V} - \frac{x_f}{V}$$

$$[CH_3COOH]_f = C - [H_3O^+]_f$$

ب- عبارة $[H_3O^+]_f$ بدلالة δ_f ، $\lambda(CH_3COO^-)$ ، $\lambda(H_3O^+)$:

$$\delta_f = \lambda(H_3O^+) [H_3O^+]_f + \lambda(CH_3COO^-) [CH_3COO^-]_f$$

وجدنا سابقا :

$$[CH_3COO^-]_f = [H_3O^+]_f$$

ومنه يصبح :

$$\delta_f = \lambda(H_3O^+) [H_3O^+]_f + \lambda(CH_3COO^-) [H_3O^+]_f$$

$$\delta_f = (\lambda(H_3O^+) + \lambda(CH_3COO^-)) [H_3O^+]_f$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{\delta_f}{\lambda(H_3O^+) + \lambda(CH_3COO^-)}$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{35.9 \cdot 10^{-3} + 4.1 \cdot 10^{-3}} = 1.25 \text{ mol/m}^3 = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C} \quad \text{ج- إثبات}$$

لدينا :

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

- اعتمادا على جدول التقدم :

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

- باعتبار التفاعل التام يكون حيث وجدنا سابقا :

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

- بالتعويض في عبارة τ_f :

$$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f \cdot V}{CV}$$

$$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C}$$

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 :

$$K_2 = \frac{[H_3O^+]_{f2} [CH_3COO^-]_{f2}}{[CH_3COOH]_{f2}}$$

اعتمادا على ما سبق :

- $[H_3O^+]_{f2} = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- $[CH_3COO^-]_f = [H_3O^+]_f = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- $[CH_3COOH]_{f2} = C - [H_3O^+]_{f2} = 0.1 - 1.25 \cdot 10^{-3} = 9.88 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

بالتعويض 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 النهائية τ_f :
وجدنا 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 x_f ، حيث كلما ازدادت التركيز 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 المنمذج للتحويل الكيميائي الحاصل بين النشادر و الماء .
- 2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل .
- 3- اعتمادا على جدول التقدم أثبت أن :

$$[NH_4^+]_f = [HO^-]_f \cdot$$

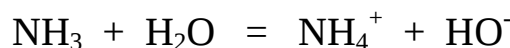
$$[NH_3]_f = C - [HO^-]_f \cdot$$

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

$$[HO^-]_f = \frac{\sigma_f}{\lambda(NH_4^+) + \lambda(HO^-)} \cdot \quad (\text{يهمل التثريد الذاتي للماء}) \cdot$$

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

- أ- أحسب تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول 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	0
انتقالية	x	$CV - x$	بوفرة	x	x
نهائية	x_f	$CV - x_f$	بوفرة	x_f	x_f

$$3- \bullet \text{ إثبات } \underline{[NH_4^+]_f = [HO^-]_f} :$$

اعتمادا على جدول التقدم :

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

$$\bullet [NH_4^+]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow [NH_4^+]_f = [HO^-]_f$$

$$\bullet \text{ إثبات } \underline{[NH_3]_f = C - [HO^-]_f} :$$

اعتمادا على جدول التقدم :

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

$$\bullet [NH_3]_f = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV}{V} - \frac{x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} \rightarrow [NH_3]_f = C - [HO^-]_f$$

$$\bullet \text{ إثبات } \underline{\tau_f = \frac{[HO^-]}{C}} :$$

لدينا :

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

اعتمادا على جدول التقدم :

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

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

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

بالتعويض في عبارة τ_f :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

اعتمادا على جدول التقدم و مما سبق :

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

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

ب- نسبة التقدم النهائي τ_f :
مما سبق وجدنا :

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

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 انحلال النشادر في الماء هو تحول غير تام ، و بالتالي النشادر NH_3 هو أساس ضعيف

4- قوة الأحماض و الأسس

• ثابت الحموضة K_a للثنائية (أساس/حمض) :

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

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

- يعرف الـ pK_a بالعلاقة :

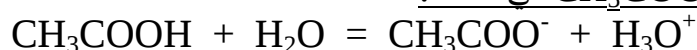
$$pK_a = - \log K_a$$

و هذه العلاقة تكافئ :

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

مثال :

• انحلال حمض الإيثانويك CH_3COOH في الماء :



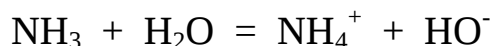
▪ ثابت التوازن :

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

▪ ثابت الحموضة K_a للثنائية (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 للثنائية (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 للثنائية المشكلة من هذا الحمض ، لا ينطبق هذا الكلام على الأساس الضعيف .

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

- ثوابت 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 ، $[H_3O^+]_f$ 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 τ_f أكبر ، $[HO^-]_f$ أكبر ، pH أكبر (لأن $[H_3O^+]_f$ 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 :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$C_6H_5COOH \rightarrow pH = 3.6$$

$$CH_3COOH \rightarrow pH = 3.4$$

الأجوبة :

1- الإيبوبروفين $C_{12}H_{17}COOH$ و الإيثانويك CH_3COOH :

يكون الحمض الضعيف أقوى كلما كان ثابت الحموضة K_a أكبر ، و حيث أن :

$$K_a(C_{12}H_{17}COOH/C_{12}H_{17}COO^-) > K_a(CH_3COOH/CH_3COO^-)$$

فإن حمض الإيبوبروفين $C_{12}H_{17}COOH$ أقوى من حمض الإيثانويك CH_3COOH .

2- البنزويك C_6H_5COOH و الميثانويك $HCOOH$:

يكون الحمض الضعيف أقوى كلما كان pK_a أقل ، و حيث أن :

$$pK_a(HCOOH/HCOO^-) < pK_a(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-)$$

فإن حمض الميثانويك $HCOOH$ أقوى من حمض البنزويك C_6H_5COOH .

3- البنزويك C_6H_5COOH و الساسيليك $RCOOH$:

عندما يكون لحمضين ضعيفين نفس التركيز الابتدائي ، يكون الحمض الضعيف أقوى كلما كانت τ_f أكبر ، و حيث أن :

$$\tau_f(RCOOH) > \tau_f(C_6H_5COOH)$$

فإن حمض الساليسيليك أقوى من حمض البنزويك C_6H_5COOH .

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 انحلال حمض الميثانويك في الماء يكون أكبر من تركيز H_3O^+ عند انحلال حمض الإيثانويك في الماء ، حمض الميثانويك $HCOOH$ أقوى من حمض الإيثانويك CH_3COOH .

5- البنزويك C_6H_5COOH و الإيثانويك CH_3COOH :

عندما يكون لحمضين ضعيفين نفس التركيز الابتدائي ، يكون الحمض أقوى كلما كان pH المحلول أقل ، و حيث أن pH محلول حمض الإيثانويك أقل من pH محلول حمض البنزويك ، فإن حمض الإيثانويك CH_3COOH أقوى من حمض البنزويك C_6H_5COOH .

مثال (2) :

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

1- ثابت الحموضة K_a الموافق للأساسين الضعيفين : ميثيل أمين CH_3NH_2 و إيثيل أمين $C_2H_5NH_2$ معرف كما يلي :

$$K_a(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2) = 2.5 \cdot 10^{-11}$$

$$K_a(C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2) = 1.6 \cdot 10^{-11}$$

2- قيمة الـ pK_a الموافقة للأساسين الضعيفين : النشادر NH_3 و إيثيل أمين $C_2H_5NH_2$ معرفة كما يلي :

$$pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9.3$$

$$pK_a(C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2) = 10.8$$

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

$$NH_3 \rightarrow \tau_{f1} = 0.04$$

$$CH_3NH_2 \rightarrow \tau_{f2} = 0.06$$

- رتب الأسس : إيثيل أمين $C_2H_5NH_2$ ، 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 $C_2H_5NH_2$:

يكون الأساس الضعيف أقوى كلما كان K_a أقل ، و حيث أن :

$$K_a(C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2) < K_a(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2)$$

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 pK_a أكبر ، و حيث أن :

$$pK_a (C_2H_5NH_2/C_2H_5NH_3^+) > pK_a (NH_4^+/NH_3)$$

فإن الإيثيل أمين $C_2H_5NH_2$ أقوى من النشادر NH_3 .

3- النشادر NH_3 و الميثيل أمين CH_3NH_2 :

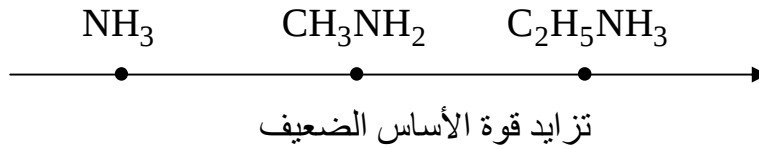
إذا كان للأساسين الضعيفين نفس التركيز الابتدائي ، يكون الأساس الضعيف أقوى كلما كان τ_f أكبر ، و حيث أن :

$$\tau_f (CH_3NH_2) > \tau_f (NH_3)$$

فإن الميثيل أمين CH_3NH_2 أقوى من النشادر NH_3 .

- ترتيب الأسس حسب تزايد قوتها :

وجدنا سابقا 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 الأسس الضعيفة 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 المولي $C = 10^{-2} \text{ mol/L}$ و ذو $pH = 10.6$.

1- أكتب معادلة تفاعل NH_3 مع الماء .

2- مثل جدول تقدم التفاعل .

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

4- أحسب نسبة التقدم النهائي τ_f ماذا تستنتج ؟

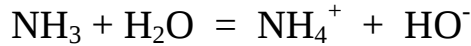
5- أكتب عبارة ثابت الحموضة (K_a) للثنائية (NH_4^+ / NH_3) .

6- أحسب قيمة الـ pK_a الموافقة .

7- إذا علمت أن : $K_a(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2) = 1.9 \cdot 10^{-11}$. قارن بين قوتي الأساسين NH_3 ، CH_3NH_2 .
 علل 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 المحلول عند حدوث التوازن و تراكيزها :
 الأفراد : NH_3 ، NH_4^+ ، H_3O^+ ، HO^- ، H_2O . (غير منحلة) .

التراكيز :

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

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

اعتمادا على جدول التقدم :

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

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

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

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

4- نسبة التقدم النهائي τ_f :

اعتمادا على جدول التقدم :

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

$$\bullet CV - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = CV \quad (\text{بفرض أن التفاعل تام و أن الماء بوفرة})$$

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 :

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

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

6- قيمة pK_a :نحسب 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 :

$$\text{pK}_a = -\log K_a = 9.2$$

7- المقارنة بين NH_3 ، CH_3NH_2 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 : $K_{a2} < K_{a1}$ ، إذن الأساس CH_3NH_2 أقوى من الأساس NH_3 .

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

- محلول لحمض الإيثانويك CH_3COOH حجمه V و تركيزه C مقدرًا بالوحدة (mol/L) .
- 1- اكتب معادلة التفاعل الكيميائي المنمذج للتحويل الكيميائي الحاصل بين حمض الإيثانويك و الماء .
 - 2- أنشئ جدولًا لتقدم التفاعل الكيميائي السابق .
 - 3- اعتمادًا على جدول التقدم أثبت ما يلي علما أن K_a هو ثابت الحموضة للثنائية $(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$.

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

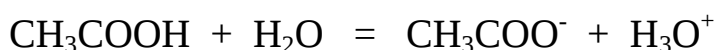
$$K_a = \frac{\tau_f^2 C}{1 - \tau_f}$$

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

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

الأجوبة :

1- معادلة التفاعل الكيميائي :



2- جدول التقدم :

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

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

إثبات : للثنائية $(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$:

لدينا :

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

- اعتمادًا على جدول التقدم :

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

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

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

بالتعويض في عبارة Ka 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 : $K_a = \frac{\tau^2 C}{1 - \tau}$ للثنائية (CH₃COOH/CH₃COO⁻) :
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 :

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

- اعتمادا على جدول التقدم :

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

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

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

$$\rightarrow [CH_3COOH]_f = C(1 - \tau_f)$$

بالتعويض في عبارة Ka نجد :

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

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

$$\begin{aligned} \bullet [H_3O^+]_f &= \frac{n_f(H_3O^+)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow [H_3O^+]_f = \frac{\tau_f \cdot x_{\max}}{V} \\ \bullet [CH_3COO^-]_f &= \frac{n_f(CH_3COO^-)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow [CH_3COO^-]_f = \frac{\tau_f x_{\max}}{V} \\ \bullet [CH_3COOH]_f &= \frac{n_f(CH_3COOH)}{V} = \frac{CV - \tau_f \cdot x_{\max}}{V} \end{aligned}$$

باعتبار التفاعل تام :

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

و منه :

$$\begin{aligned} [CH_3COOH]_f &= \frac{n_f(CH_3COOH)}{V} = \frac{x_{\max} - \tau_f \cdot x_{\max}}{V} \\ \rightarrow [CH_3COOH]_f &= \frac{x_{\max}(1 - \tau_f)}{V} \end{aligned}$$

بالتعويض في عبارة K_a :

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

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

لدينا :

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

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

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

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

و لدينا أيضا :

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

و باعتبار التفاعل تام :

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

- اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [CH_3COO^-]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f CV}{V} \rightarrow [CH_3COO^-]_f = \tau_f C .$$

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

و منه يصبح :

$$pK_a = -\log \left[\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} \right] + pH \rightarrow pK_a = -\log \left(\frac{\tau_f \cdot C}{C(1 - \tau_f)} \right) + pH$$

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

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

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

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

- محلول للنشادر NH_3 حجمه V و تركيزه C مقدرا بالوحدة $(mol.L^{-1})$.
- 1- اكتب معادلة التفاعل الكيميائي المنمذج للتحويل الكيميائي الحاصل بين النشادر و الماء .
 - 2- أنشئ جدولاً لتقدم التفاعل الكيميائي السابق .
 - 3- اعتمادا على جدول التقدم أثبت أن :

$$\bullet [NH_4^+]_f = [HO^-]_f .$$

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

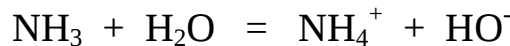
$$\tau_f = \frac{[HO^-]}{C} .$$

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

$$\bullet Ka = \frac{(1 - \tau_f) Ke}{\tau_f^2 C} . \text{ حيث } Ka \text{ هو ثابت الحموضة } Ka \text{ للثنائية } (NH_4^+/NH_3) .$$

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	0
انتقالية	x	$CV - x$	بوفرة	x	x
نهائية	x_f	$CV - x_f$	بوفرة	x_f	x_f

$$\bullet \text{ -3 إثبات } \underline{[NH_4^+]_f = [HO^-]_f}$$

اعتمادا على جدول التقدم :

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

$$\bullet [NH_4^+]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow [NH_4^+]_f = [HO^-]_f$$

$$\bullet \text{ إثبات } \underline{[NH_3]_f = C - [HO^-]_f}$$

اعتمادا على جدول التقدم :

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

$$\bullet [NH_3]_f = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV}{V} - \frac{x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} \rightarrow [NH_3]_f = C - [HO^-]_f$$

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

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

اعتمادا على جدول التقدم :

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

بفرض أن التفاعل تام يكون :

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

بالتعويض في عبارة τ_f :

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

$$\bullet \text{ إثبات } \underline{[HO^-]_f = \frac{\sigma_f}{\lambda(NH_4^+) + \lambda(HO^-)}} \text{ (باهمال التشرذ الذاتي للماء) :}$$

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

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

لدينا مما سبق : $[NH_4^+]_f = [HO^-]_f$ و منه يصبح :

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

$$\sigma_f = (\lambda(NH_4^+) + \lambda(HO^-)) [HO^-]_f \rightarrow [HO^-]_f = \frac{\sigma_f}{\lambda(NH_4^+) + \lambda(HO^-)}$$

$$\therefore Ka = \frac{(C - [HO^-]_f) Ke}{[HO^-]_f^2} \quad \text{• إثبات}$$

لدينا :

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

و لدينا أيضا :

$$\bullet [H_3O^+]_f = \frac{Ke}{[HO^-]_f}$$

و مما سبق لدينا أيضا :

$$\bullet [NH_4^+]_f = [HO^-]_f$$

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

بالتعويض في عبارة Ka :

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

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

لدينا :

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

و لدينا :

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

و بفرض أن التفاعل تام :

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

- اعتمادا على جدول التقدم :

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

$$\bullet [NH_4^+] = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f CV}{V} = \tau_f \cdot C$$

$$\bullet [\text{HO}^-] = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f CV}{V} = \tau_f \cdot C$$

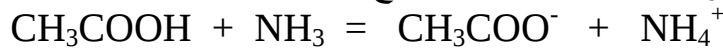
$$\bullet [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_f} = \frac{K_e}{\tau_f C}$$

بالتعويض 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 نمذج 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_{a1} ، K_{a2} ثابتي الحموضة للثنائيتين $(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ، $(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$ على الترتيب ، ثم أحسب قيمته ، ماذا تستنتج ؟

يعطى : $\text{p}K_{a1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.8$ ، $\text{p}K_{a2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.2$.

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

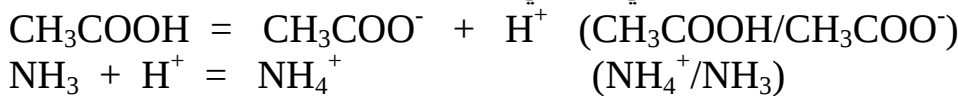
ب- بين أن النسبة النهائية τ_f لتقدم التفاعل يمكن كتابتها على الشكل : $\tau_f = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$.

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

الأجوبة :

1- التفاعل حمض أساس أم لا :

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



2- عبارة K بدلالة K_{a1} ، K_{a2} :

لدينا :

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

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

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

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 :

$$\begin{aligned} \bullet pKa_1 = 4.8 &\rightarrow Ka_1 = 10^{-4.8} = 1.58 \cdot 10^{-5} \\ \bullet pKa_2 = 9.2 &\rightarrow Ka_2 = 10^{-9.2} = 6.30 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

إذن :

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

الاستنتاج :

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

$$\text{ب- إثبات أن } \tau_f = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$$

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 :

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

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

$$\begin{aligned} \bullet [CH_3COOH]_f &= \frac{n_0 - x_f}{V} = \frac{n_0 - \tau_f \cdot n_0}{V} = \frac{n_0(1 - \tau_f)}{V} \\ \bullet [NH_3]_f &= \frac{n_0 - x_f}{V} = \frac{n_0 - \tau_f \cdot n_0}{V} = \frac{n_0(1 - \tau_f)}{V} \end{aligned}$$

بالتعويض 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 سابقا : $K = 2.5 \cdot 10^4$ ، 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 و الأساسية في محلول مائي

• العلاقة بين الـ pH و الـ pKa :

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

$$K_a = \frac{[A^-]_f [H_3O^+]_f}{[HA]_f} \rightarrow \log K_a = \log \left(\frac{[A^-]_f [H_3O^+]_f}{[HA]_f} \right)$$

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

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

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

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

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

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

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

في هذه الحالة يمكن كتابة :

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

نضيف للطرفين pKa :

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

$$pH < pKa$$

- يتغلب الأساس على حمضه المرافق (صفة أساسية غالبية) 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 غالبية) إذا تحقق :

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

و باتباع نفس الخطوات السابقة ، نجد :

$$pH = pKa$$

● نسبة الصفة الحمضية و نسبة الصفة الأساسية :

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

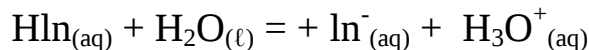
$$\begin{aligned} HA \% &= \frac{[HA]_f}{[HA]_f + [A^-]_f} \times 100 \\ A^- \% &= \frac{[A^-]_f}{[HA]_f + [A^-]_f} \times 100 \end{aligned}$$

• تطبيق على الكاشف الملون :

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

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

- ينحل الكاشف الملون HIn في الماء وفق المعادلة :



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

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

- يمكن كتابة :

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

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

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

$$\text{pH} < \text{pK}_i - 1$$

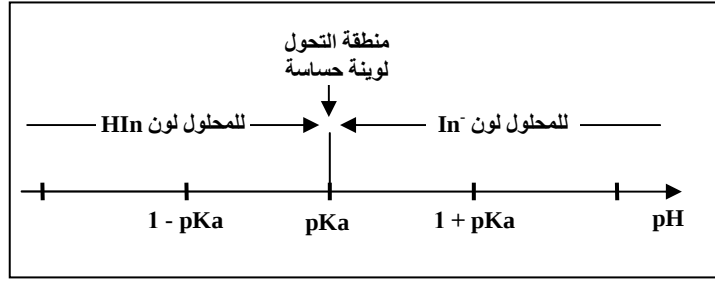
و بالمثل الكاشف الملون يأخذ لونه الأساسي أي لون In^- ، إذا كان :

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

$$\text{pH} > \text{pK}_i + 1$$

- تسمى منطقة الـ pH المحصورة بين ($\text{pK}_i - 1$) ، ($\text{pK}_i + 1$) بمنطقة التحول ، و من أجل $\text{pK}_a = \text{pH}$ يأخذ الكاشف لويته 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		
		لون HIn	منطقة التحول	لون In ⁻
أزرق البروموتيمول	6.0 - 7.6	أصفر	أخضر	أزرق
الهيلاننتين	3.1 - 4.4	أحمر	برتقالي	أصفر
الفينول فتالين	8.2 - 10	عديم اللون	عديم اللون	بنفسجي

● نقطة التكافؤ ونقطة نصف التكافؤ :

- عند نقطة التكافؤ تتفاعل كل كمية مادة النوع الكيميائي المعايير مع كل كمية مادة النوع الكيميائي المعايير أي عند التكافؤ يكون التفاعل الكيميائي المنمذج للمعايرة في الشروط الستوكيومترية و عندها 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 المعايير ، ففي حالة معايرة حمض الإيثانويك مثلاً ، تتفاعل عند نصف التكافؤ نصف الكمية الابتدائية لحمض الإيثانويك CH₃COOH متحولة إلى أساسه المرافق CH₃COO⁻ ، و تبقى نصف الكمية الثانية في المحلول على حالها ، و عليه عند نصف التكافؤ يكون :

$$[CH_3COOH]_f = [CH_3COO^-]_f$$

- عندما تتفاعل كل كمية مادة النوع الكيميائي المعايير و ليكن CH₃COOH عند التكافؤ ، يكون الحجم المضاف من المحلول المعايير هو V_{2E} ، و عليه عند نصف التكافؤ أين تتفاعل نصف كمية الحمض CH₃COOH الابتدائية يكون الحجم المضاف من المحلول المعايير مساوي لنصف الحجم اللازم للتكافؤ أي ، عند نصف التكافؤ يكون :

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

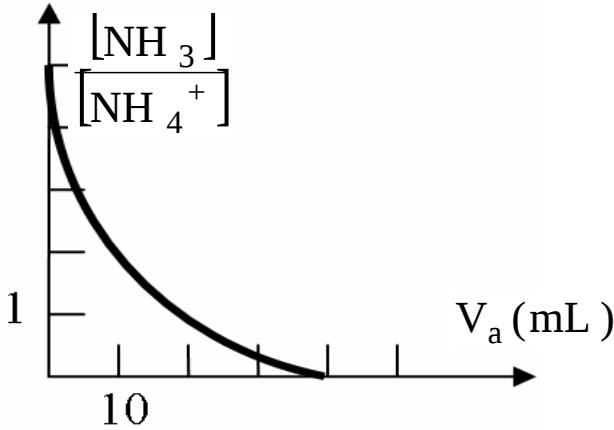
- لدينا العلاقة التالية : $pH = pKa + \log \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f}$ ، عند نصف التكافؤ يكون : $[CH_3COOH]_f = [CH_3COO^-]_f$ و منه يمكن كتابة :

$$pH = pKa(CH_3COOH/CH_3COO^-)$$

الكاشف المناسب للمعايرة .

- لكل كاشف ملون مجال تغير لوني 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 الـ pH عند التكافؤ .

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



نحضر عند الدرجة 25°C محلول مائيا للنشادر (NH_3) حجمه $V_b = 20 \text{ mL}$ وتركيزه 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 الهيليانتين ، يتغير لون الكاشف بعد إضافة حجم V_{aE} من المحلول الحمضي ، منحني الشكل المقابل يمثل تغيرات النسبة بين التركيز المولي للنشادر المتبقي $[\text{NH}_3]$ و التركيز المولي لحمضه المرافق $[\text{NH}_4^+]$ بدلالة حجم المحلول الحمضي المضاف V_a .

1- أوجد :

أ- حجم المحلول الحمضي V_{aE} اللازم للتكافؤ .

ب التركيز المولي الابتدائي C_b لمحلول النشادر .

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

الأجوبة :

1- أ- حجم المحلول الحمضي المضاف :

طريقة أولى :

عند التكافؤ تتفاعل كل كمية NH_3 و عليه يكون :

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

بالاسقاط في المنحنى 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 المنحنى 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 الـ pK_a :
لدينا :

$$pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \rightarrow pK_a = pH - \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

قبل المعايرة ($V_a = 0$) لدينا من معطيات التمرين : $pH = 9.9$ و من البيان يكون قبل المعايرة $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 5$ ،
بالتعويض في العلاقة السابقة نجد :

$$pK_a = 9.9 - \log 5 = 9.2$$

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

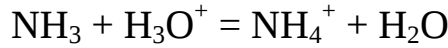
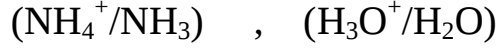
عند الدرجة $25^\circ C$ نضع في كأس بيشر محلولاً للنشادر NH_3 حجمه $V_b = 20 \text{ mL}$ و تركيزه المولي الابتدائي C_b (مجهول) ثم نضع في سحاحة مدرجة محلولاً لحمض كلور الهيدروجين ($H_3O^+ + Cl^-$) تركيزه المولي $C_a = 0.2 \text{ mol/L}$ ، مع إضافة قطرات من كاشف ملون مناسب ، نلاحظ تغير لون الكاشف عند إضافة حجم $V_{aE} = 10 \text{ mL}$ من محلول حمض كلور الهيدروجين .

- 1- أكتب معادلة التفاعل المنمذج للمعايرة .
- 2- أذكر الثنائيتين (أساس/حمض) الداخلتين في التفاعل .
- 3- قيمة الـ pH عند التكافؤ هي 5,8 .

أ- ما هي طبيعة المزيج عند التكافؤ .
ب- من بين الكواشف التي تضمنها الجدول التالي ما هو أنسب 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 NH_4^+ / NH_3 .
4- استنتج دون حساب المتفاعل المحد 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 τ_f . ماذا تستنتج ؟
6- عبر عن ثابت التوازن K لتفاعل المعايرة بدلالة ثابت الحموضة K_a للثنائية (NH_4^+ / NH_3) ، ثم أحسب قيمته .
ماذا تستنتج . تأكد من نتيجة السؤال السابق .

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

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

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

ج- التركيز C_b :

عند التكافؤ :

$$C_b V_b = C_a V_{aE} \rightarrow C_b = \frac{C_a V_{aE}}{V_b} \rightarrow C_2 = \frac{0.2 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 0.1 \text{ mol/L}$$

د- ثابت الحموضة K_a للثنائية $(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$:

هذا يعني أن المعايرة بلغت نقطة نصف التكافؤ ، و معلوم عند نقطة نصف التكافؤ يكون :

$$\text{pH} = \text{pKa}$$

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

4- تحديد المتفاعل 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 بالبشر ، و بالتالي شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ هي المتفاعل 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 بالبشر ، و بالتالي لا وجود لمتفاعل محدد (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 بالبشر مع جزء من كمية شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ المضافة ، و بالتالي النشادر NH_3 هو المتفاعل المحد .

5- جدول تقدم تفاعل المعايرة :

الحالة	التقدم	$\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$			
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 :

الأفراد : Cl^- ، NH_3 ، NH_4^+ ، HO^- ، H_3O^+ ، H_2O .

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

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

نحسب x_f :
من جدول التقدم :

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

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

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

و اعتمادا على جدول التقدم أيضا :

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

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

Cl^- لم يدخل في التفاعل لذا يكون :

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

ج- نسبة التقدم النهائي τ_f :

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

■ نحسب $x_{\max}$:

$V_a = 6 \text{ mL} < V_{aE}$ (قبل التكافؤ) في هذه الحالة يكون H_3O^+ هو المتفاعل المحد و عليه :

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

■ وجدنا 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 :

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

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

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

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

يعطى : $\text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

- 1- أكتب معادلة التفاعل المنمذج 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 الإيثانويك 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 الـ pH عندئذ .

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

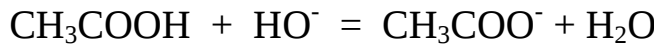
أ- عبر عن النسبة $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ بدلالة pH و pKa ، ثم أحسبها من أجل $V_b = 6 \text{ mL}$.

- ب- مثل جدول تقدم التفاعل المنمذج للمعايرة .
- ج- عبر عن النسبة السابقة بدلالة x_f ، C_a ، V_a ، ثم استنتج قيمة x_f عند إضافة $V_b = 6 \text{ mL}$.
- د- أحسب النسبة النهائية للتقدم τ_f ، ماذا تستنتج ؟

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

الاجوبة :

1- معادلة التفاعل :



2- المدلول الكيميائي لنقطتي التكافؤ و نصف التكافؤ :

- نقطة التكافؤ هي نقطة من المعايرة تتفاعل عندها كل كمية النوع الكيميائي الذي نحن بصدد معايرته و هو CH_3COOH في هذه المعايرة ، أي تفاعل المعايرة عند التكافؤ يكون في نسب ستوكيومترية .

- نقطة التكافؤ هي نقطة من المعايرة تتفاعل عندها نصف كمية النوع الكيميائي الذي نحن بصدد معايرته و هو CH_3COOH .

3- أ- التركيز C_a للمحلول CH_3COOH :
عند التكافؤ :

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

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 و عندها يكون :

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

قيمة الـ pH هي :

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

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

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

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

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

● 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	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$			
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

ج- عبارة $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}$ بدلالة x_f :
اعتمادا على جدول التقدم :

$$\begin{aligned} \bullet [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f &= \frac{x_f}{V_S} \\ \bullet [\text{CH}_3\text{COOH}]_f &= \frac{C_a V_a - x_f}{V_S} \end{aligned}$$

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

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

- 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 :

$$\begin{aligned} C_b V_b - x_{\max} &= 0 \rightarrow x_{\max} = C_b V_b \\ x_{\max} &= 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \end{aligned}$$

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 :

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

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

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 : $K \gg 10^4$ ، 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 حتما $V_a = 20 \text{ mL}$ 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 اللازم للتكافؤ هو $V_{be} = 10 \text{ mL}$ ، هل هذه القيمة تتغير لو مددنا محلول حمض كلور الهيدروجين قبل وضع مسبار جهاز الـ 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 الـ pH له .

الأجوبة :

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

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

▪ C_b هو تركيز المحلول المعاير الموجود في السحاحة و لا علاقة له بإضافة الماء المقطر .

▪ الجداء $C_a V_a$ يمثل كمية HCl المنحلة في المحلول 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 البشير قبل وضع مسبار الـ 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 لمحلول هيدروكسيد الصوديوم :
بما أن هيدروكسيد الصوديوم أساس قوي يكون :

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

و منه :

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

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

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

1- للحصول على المحلول (S_A) لحمض السولفاميك ذي التركيز المولي C_A ، نحضر محلولاً حجمه $V = 100 \text{ mL}$ و يحتوي الكتلة $m = 0,9 \text{ g}$ من المسحوق التجاري لحمض السولفاميك .
أ- أكتب معادلة انحلال HA في الماء .

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

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

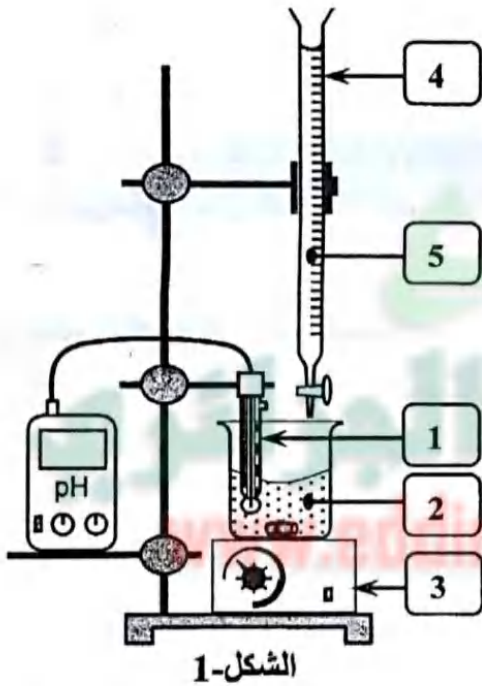
أ- تعرف على أسماء العناصر المرقمة في الشكل 1 .

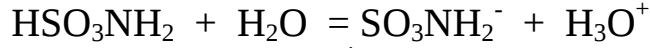
ب- اكتب معادلة تفاعل المعايرة .

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

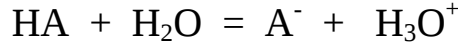
د- احسب النقاوة (p%) للمنظف التجاري .

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



الأجوبة :**1- أ- معادلة الانحلال :**

أو :

**ب- البروتوكول التجريبي :**

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

- نحرك المسحوق داخل الماء في الحوجة حتى تحتفي كليا .

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

2- أ- التعرف على أسماء العناصر :

(1) ← مسبار مقياس الـ pH .

(2) ← المحلول الحمضي المعاير HSO_3NH_2 .

(3) ← مخلاط مغناطيسي .

(4) ← سحاحة .

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

ب- معادلة المعايرة :

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

**ج- قيمة C_a :**

عند التكافؤ :

$$C_a' (V_a + V_e) = C_b V_{bE} \rightarrow C_a' = \frac{C_b V_{bE}}{(V_a + V_e)}$$

حيث C_a' هو تركيز محلول السولفاميك الممدد

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

حسب قانون التمديد :

$$C_a V_a = C_a' (V_a + V_e) \rightarrow C_a = \frac{C_a' (V_a + V_e)}{V_a}$$

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

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

$$C_a = \frac{n_A}{V} = \frac{\frac{m_A}{M}}{V} = \frac{m_A}{M \cdot V} \rightarrow m_A = C_a \cdot M \cdot V$$

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

د- نسبة النقاوة :

$$P = \frac{m_A}{m} \cdot 100$$

حيث :

m : كتلة حمض السولفاميك التجري .

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 المحلول .

▪ P هي النسبة الكتلية 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 ؟ علل .2- للتأكد من قيمة C₀ و الكتابة P = 20% ، نحضر عند الدرجة 25°C محلولاً S بتمديد الحجم V₀ = 10 mL من العينة المخبرية 650 مرة ، نأخذ بواسطة ماصة عيارية V_b = 10 mL من المحلول (S) الممدد و نعايره بمحلول كلور الهيدروجين تركيزه المولي C_a = 5 . 10⁻³ mol/L .

أ- أكتب المعادلة المنمذجة للتحويل 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 الكتلية 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 المحلول الحمضي اللازم للمعايرة كبير جداً مقارنة مع الحجم الذي يمكن أن تحتويه السحاحة ، إذن لا يمكن تحقيق المعايرة بسهولة .

2- أ- معادلة التفاعل المنمذج للمعايرة :

ب- التركيز المولي C_b للمحول الممدد المعايير 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

$$C_b = \frac{5.10^{-3} \cdot 0.02}{0.01} = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

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 الكتلية P :

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

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

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

تتعرض أغلب الأجهزة الكهرومنزلية مثل المسخن المائي و آلة تقطير القهوة إلى ترسبات كلسية يمكن إزالتها باستعمال منظفات (détartrants) تجارية ، يفضل استعمال المنظفات التي تحتوي على حمض اللاكتيك $C_3H_6O_3$ نظرا لفعاليتها و عدم تفاعله مع مكونات الأجهزة و تحلله بسهولة في الطبيعة ، إضافة إلى كونه غير ملوث للبيئة .
كُتب على لاصقة قارورة المنظف التجاري المعلومات التالية :

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

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

ب- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل .

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

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

2- بهدف التحقق من النسبة المئوية الكتلية لحمض اللاكتيك في المنظف التجاري المركز ، نمده 100 مرة فنحصل على محلول (S_a) لحمض اللاكتيك تركيزه المولي C_a ، نعاير حجما $V_a = 10 \text{ mL}$ من المحلول (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 المنمذجة لتفاعل المعايرة .

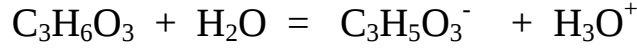
ب- احسب قيمة C_a ، و استنتج قيمة C_0 التركيز المولي للمنظف التجاري المركز .

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

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

الأجوبة :

1- 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
نهائية	x_f	$CV - x_f$	بوفرة	x_f	x_f

ج- تراكيز الأفراد الكيميائية عند حدوث التوازن :

الأفراد : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ، $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$ ، HO^- ، H_3O^+ ، H_2O .

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

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

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

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

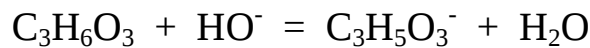
د- قيمة الـ pK_a :

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

و منه :

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

2- 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 التجريبي 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 اللاصقة صحيح .

6- المركبات العضوية و أصنافها

• خصائص المركبات العضوية :

- تشمل المركبات العضوية كل المركبات التي مصدرها كائن حي بالإضافة إلى بعض المركبات التي تصنع في المخابر و لها نفس ميزات المركبات ذات المصدر كان حي .
- تتميز المركبات العضوية بعدة مميزات أهمها :
 - كل المركبات العضوية هي مركبات جزيئية .
 - كل المركبات العضوية قابلة للاحتراق بالأكسجين أو الهواء ، فتعطي غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 و بخار الماء H_2O ، كما تعطي مواداً أخرى أحياناً مثل غاز الكلور ، غاز الآزوت
 - كل المركبات العضوية تحتوي على عنصر الكربون ، كما يدخل في تركيبها أيضاً من العناصر ، حسب درجتها في تكوين هذه المشتقات ، و أهم هذه العناصر نذكر : الهيدروجين ، الأوكسجين ، الآزوت

• أصناف المركبات العضوية:

- نظراً لكثرة عدد المركبات العضوية، و الذي 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 ، و الأكسجين صيغتها الجزيئية العامة من الشكل :



المركبات العضوية الآزوتية :

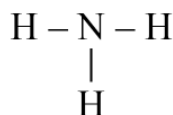
- هي المركبات العضوية الآزوتية التي تحتوي على عناصر الكربون ، الهيدروجين ، الآزوت ، صيغتها الجزيئية العامة من الشكل :



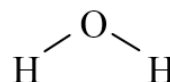
• الصيغة الجزيئية المفصلة :

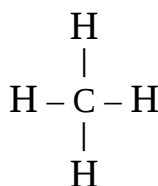
- الصيغة الجزيئية المفصلة لجزئ هي الصيغة التي تظهر فيها كل الروابط التكافئية (الأزواج الرابطة) الموجودة بين مختلف ذرات العناصر المكونة للجزئ ، و ليس بالضرورة ظهور الأزواج الإلكترونية غير الرابطة .
- أمثلة :

جزئ النشادر : NH_3



جزئ الماء : H_2O



جزئ الميثان : CH_4 

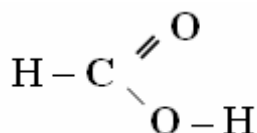
جزئ غاز الأكسجين:



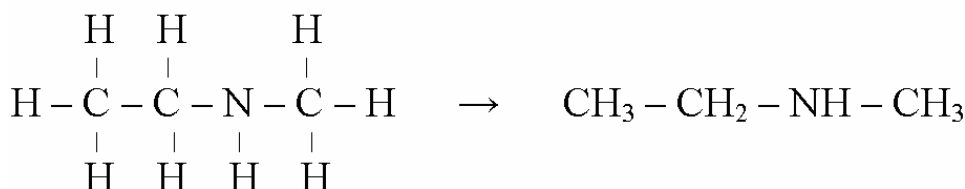
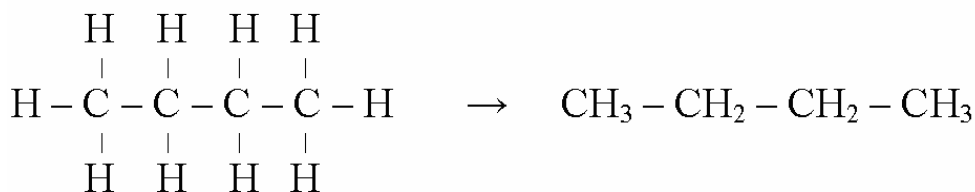
جزئ غاز الأزوت :



جزئ حمض الميثانويك

**● الصيغة الجزيئية نصف المفصلة :**

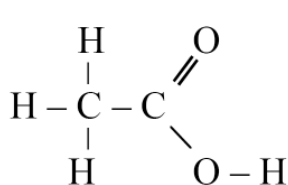
يمكن تبسيط الصيغة الجزيئية المفصلة إلى صيغة جزيئية تدعى الصيغة الجزيئية نصف المفصلة كما موضح في الأمثلة التالية :

**التماكب :**

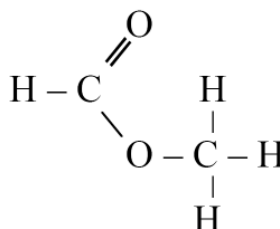
نقول عن جزيئين أنهما متماكبين ، إذا كانت لهما نفس الصيغة الجزيئية المجملية و يختلفان في صيغتهما الجزيئية المفصلة .

مثال :

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



حمض الإيثانويك

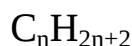


ميثانوات الميثيل

7- الصيغة العامة و التسمية لبعض المركبات العضوية

• الألكانات:

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



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

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

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

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



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

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

- 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 ، ابتداء من ذرة الكربون الأقرب إلى أول تفرع .
- نكتب إسم الجذر الألكيلي (أو الجذور الألكيلية) المرتبط بالسلسلة الكربونية ، و نسبقه برقم (أو أرقام) ذرة الكربون المرتبط بها ، (ترتب الجذور وفق ترتيب الحروف الأبجدية اللاتينية في حالة وجود عدة جذور) ، بعد ذلك نكتب إسم الألكان (الخطي) الذي يكون فيه عد ذرات الكربون مساوي لعدد ذرات كربون السلسلة الرئيسية (الأطول)

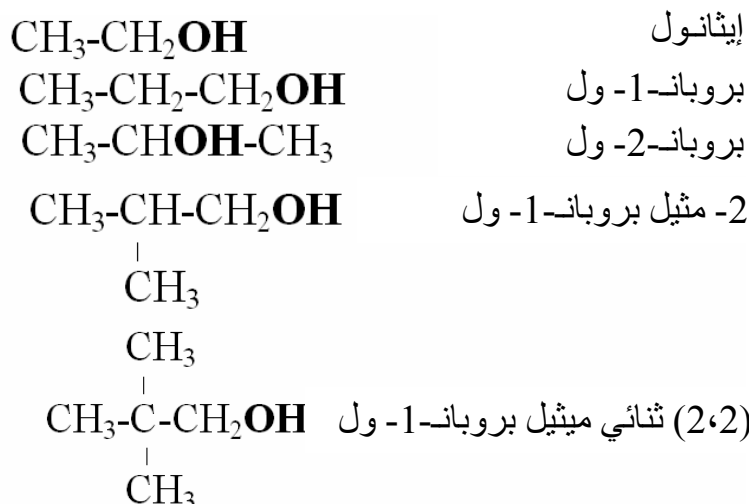
■ إذا كان يتصل بالسلسلة الكربونية المرقمة عدة جذور ألكيلية متشابهة نستعمل كلمة " ثنائي " في حالة جذرين متشابهين و كلمة " ثلاثي " في حالة ثلاث عناصر أو جذور متشابهة و هكذا.

● الكحولات :

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



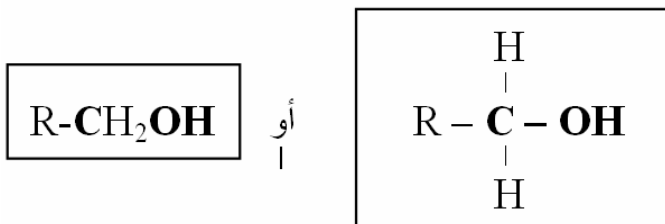
حيث : (R-) هو جذر ألكيلي صيغته العامة : $(C_nH_{2n+1}-)$.
 - إن مجموعة الهيدروكسيل (OH-) هي المجموعة المميزة للكحولات ، تسمى بـ المجموعة الوظيفية الكحولية .
 - تسمى ذرة الكربون الحاوية على مجموعة الهيدروكسيل (OH-) (المجموعة الوظيفية) بـ الكربون الوظيفي .
 - يشتق اسم الكحول أحادي الوظيفة من اسم الألكان الذي له نفس الهيكل الكربوني ، بإضافة المقطع (ول) ، إلى نهاية هذا الاسم ، مع إعطاء أصغر رقم ممكن للكربون الوظيفي عند ترقيم السلسلة الكربونية الأطول .
أمثلة :



أصناف الكحولات :

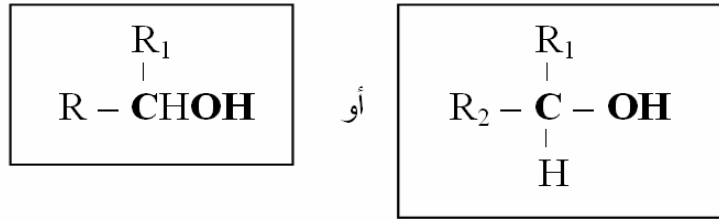
- تصنف الكحولات إلى ثلاث أصناف رئيسية حسب موقع المجموعة (OH-) في السلسلة الكربونية كما يلي :

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

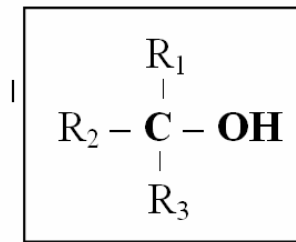


الكحولات الثانوية :

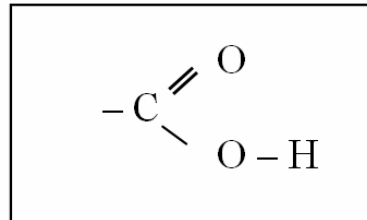
و هي الكحولات التي يكون فيها الكربون الوظيفي مرتبط بذرة هيدروجين و جذرين ألكيلين ، و منه فالصيغة الجزيئية العامة للكحولات الثانوية تكون من الشكل :

الكحولات الثالثة :

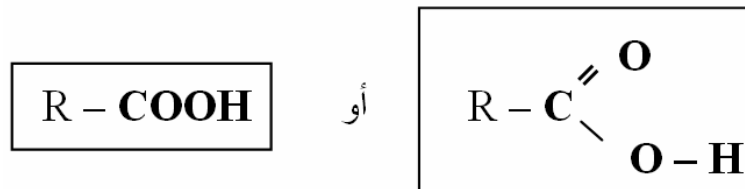
و هي الكحولات التي يكون فيها الكربون الوظيفي مرتبط بثلاث جذور ألكيلية ، و منه فالصيغة الجزيئية العامة للكحولات الثالثة تكون من الشكل :

• الأحماض الكربوكسيلية :

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



و هذه المجموعة تكون مرتبطة في جزيء الحمض الكربوكسيلي بجذر ألكيلي R- ، و منه تكون الصيغة الجزيئية العامة للأحماض الكربوكسيلية من الشكل :

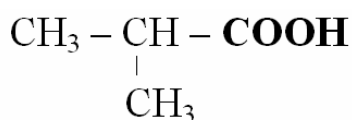


- تسمى ذرة الكربون الحاوية على المجموعة الوظيفية الحمضية الكربوكسيلية (-COOH) بـ الكربون الوظيفي .
- يشتق إسم الحمض الكربوكسيلي من إسم الألكان الموافق له ، بإضافة المقطع (ويك) ، إلى نهاية هذا الإسم ، مع اختيار أطول سلسلة كربونية تحتوي على مجموعة الكربوكسيل ، و إعطاء الرقم (1) للكربون الوظيفي .

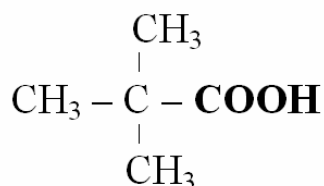
أمثلة :

حمض الميثانويك (حمض النمل) $H - \text{COOH}$

حمض الإيثانويك (حمض الخل) $\text{CH}_3 - \text{COOH}$



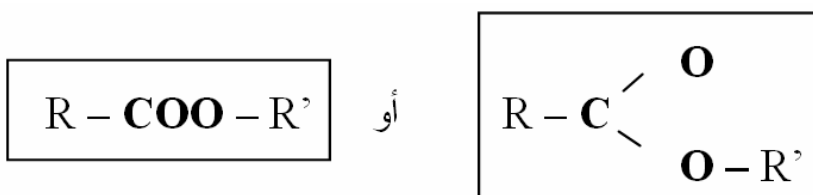
حمض 2- ميثيل بروبانويك



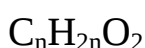
حمض (2،2) ثنائي ميثيل بروبانويك

• الأسترات :

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

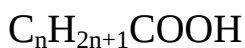
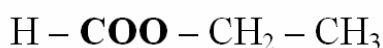
- تسمى ذرة الكربون الحاوية على المجموعة الوظيفية و التي تسمى بالمجموعة الوظيفية الأستيرية بـ **الكربون الوظيفي** .- يتكون إسم الأستر R-COO-R' من حدين :الحد الأول :يشق من إسم الألكان الموافق للمجموعة R-COO- ، بإضافة الأحرف (وات) . مع اختيار أطول سلسلة كربونية تحتوي على مجموعة الكربوكسيل و إعطاء الرقم (1) للكربون الوظيفي في حالة سلسلة كربونية متفرعة .الحد الثاني :نحصل عليه بكتابة إسم الجذر الألكيلي R' .ملاحظة :

للأحماض الكربوكسيلية و الأسترات نفس الصيغة الجزيئية المجملية التالية :



لذلك نقول عن الحمض الكربوكسيلي و الأستر أنهما متماكان .

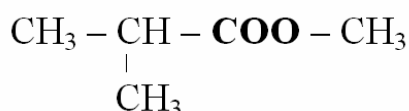
- يمكن أيضا لصيغة الحمض الكربوكسيلي أن تكون من الشكل :

**أمثلة :**

ميثانات الإيثيل



إيثانات الميثيل



2- ميثيل بروبانات الميثيل

خلاصة لتسمية بعض المركبات العضوية و أصناف الكحولات

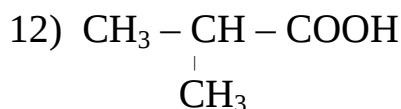
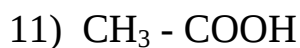
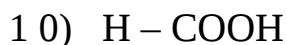
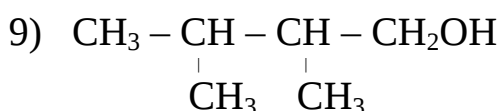
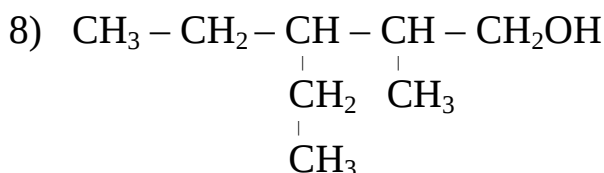
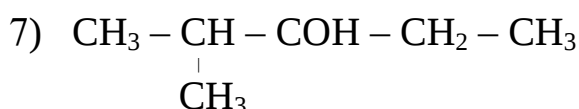
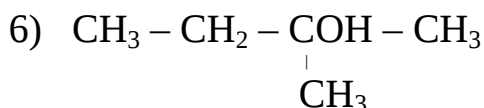
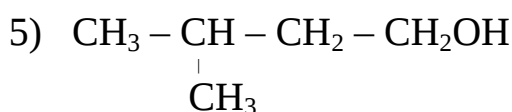
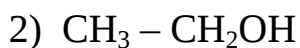
الصيغة العامة	الأستر $C_nH_{2n}O_2$	الحمض الكربوكسيلي $C_nH_{2n}O_2$ أو $C_nH_{2n+1}COOH$	الكحول : $C_nH_{2n+1}OH$
المجموعة المميزة	$R - C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O - R' \end{array}$	$R - C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O - H \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ R - C - OH \\ \\ H \end{array}$
الصيغة المفصلة	$R - COO - R'$	$R - COOH$	$R-CH_2OH$
التسمية	ألكانات الألكيل	حمض الألكانويك	ألكان- x - ول
	كحول ثالثي	كحول ثانوي	كحول أولي
أصناف الكحولات	$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2 - C - OH \\ \\ R_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2 - C - OH \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ R - C - OH \\ \\ H \end{array}$
		$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R - CHOH \end{array}$	$R-CH_2OH$

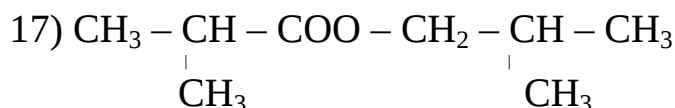
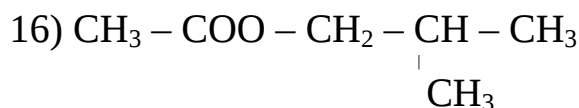
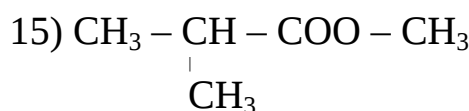
ملاحظة :

اسم الجذر الكيلي من الشكل ألكيل مثل : ميثيل - إيثيل ، بروبيل

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

أكتب إسم المركبات العضوية ذات الصيغ الجزيئية نصف المفصلة التالية :



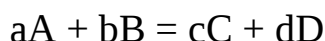
**الأجوبة :**

- 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) ثنائي ميثيل بوتان-1-ول .
- (8) 3-إيثيل ، 2-ميثيل بنتان-1-ول .
- (9) حمض الميثانويك (حمض النمل) .
- (10) حمض الإيثانويك (حمض الخل) .
- (11) حمض 2-ميثيل بروبانويك .
- (12) ميثانوات الميثيل .
- (13) إيثانوات الميثيل .
- (14) 2-ميثيل بروبانوات الميثيل .
- (15) إيثانوات ، 2-ميثيل بروبييل .
- (16) 2-ميثيل بروبانوات ، 2-ميثيل بروبييل .

8- جهة التطور التلقائي لحملة كيميائية**• تذكير بكسر التفاعل Q_r :**

في التحول الكيميائي الذي تدخل فيه الانواع الكيميائية A ، B ، C ، D و المنذج 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 عفوي من دون تأثير خارجي .

• التطور التلقائي لتحول كيميائي :

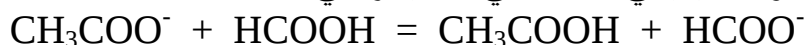
- يمثل كسر التفاعل Q_r معيار لتحديد و توقع اتجاه تطور جملة كيميائية فإذا كان :
- $Q_{ri} = K$: الجملة لا تتطور فهي في حالة التوازن .
 - $Q_{ri} < K$: الجملة تتطور في الاتجاه المباشر لمعادلة التفاعل .
 - $Q_{ri} > K$: الجملة تتطور في الاتجاه المعاكس لمعادلة التفاعل .

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

نأخذ ثلاث بياض 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 .

البياض		A	B	C	Ka
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	$Ka_1 = 1.8 \cdot 10^{-4}$
03	$V_3(\text{mL})$ محلول حمض الإيثانويك CH ₃ COOH	10	20	10	$Ka_2 = 1.8 \cdot 10^{-5}$
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 بياض 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 :

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

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

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

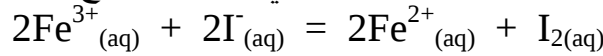
المزيج B :

$$Q_{ri} = \frac{20.10}{1.5} = 40$$

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

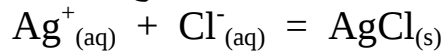
المزيج B :

$$Q_{ri} = \frac{10.1}{1.1} = 10$$

نلاحظ أن $Q_{ri} = K$ ، 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+} النمذج 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 $5 \cdot 10^{-2}$ 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 $5 \cdot 10^{-4}$ mol من اليود I_2 المنحل .

- حدد جهة تطور الجملة .

2- نعتبر تفاعل شوارد الفضة Ag^+ و شوارد الكلور Cl^- النمذج 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 مساوية لتركيزها 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 $Q_{ri} < K$ ، نستنتج أن الجملة تتطور في الاتجاه المباشر .

2- تحديد جهة تطور الجملة :

نحسب كسر التفاعل الابتدائي Q_{ri} .

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

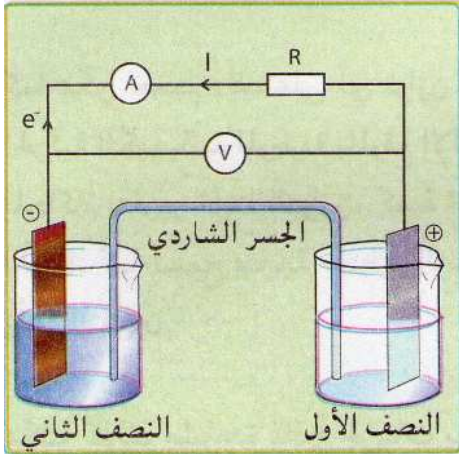
كون أن حجم الوسط التفاعلي هو 1L تكون كميات المادة للأنواع الكيميائية في الجملة مساوية لتراكيزها و عليه يمكن كتابة :

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

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

9- تطبيق على التطور التلقائي : الأعمدة الكهربائية (خاص بالشعب الرياضية فقط)

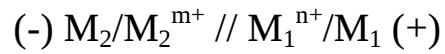
• تركيب العمود :



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

• الرمز الاصطلاحي للعمود :

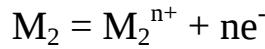
إذا كان المسرى M_1 هو القطب الموجب للعمود و المسرى M_2 هو القطب السالب يرمز اصطلاحيا لهذا العمود كما يلي :



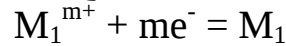
و نشير هنا إلى أن القطب الموجب يكون دوما على اليمين و القطب السالب على اليسار .

• تطور الجملة الكيميائية في العمود خلال اشتغاله :

- عند اشتغال العمود ، التحول الكيميائي الذي يحدث ينمذج بتفاعل يرفق بثابت توازن K فكلما كان كسر التفاعل $Q_r < K$ كلما أنتج العمود تيارا كهربائيا و عندما تصل حالة الجملة الكيميائية إلى التوازن ($Q_r = K$) ، تنعدم شدة التيار الكهربائي و يتوقف العمود الكهربائي عن الإشتغال .
- عند القطب السالب للعمود يحدث تفاعل أكسدة وفق المعادلة :



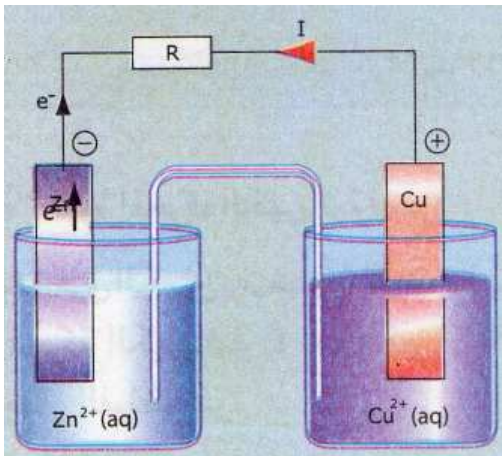
- عند القطب الموجب يحدث تفاعل إرجاع وفق المعادلة :



و عند جمع معادلتَي الأكسدة و الإرجاع طرف إلى طرف بعد ضرب طرفي كل معادلة في عدد مناسب يجعل عدد الإلكترونات المفقودة مساوي لعدد الإلكترونات المكتسبة نحصل على المعادلة الكيميائية المنمذجة 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 قطبه السالب من صفيحة زنك Zn مغموسة في محلول كبريتات الزنك ($\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) (الشكل)

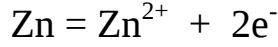


- رمز العمود :

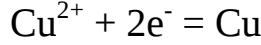


- التفاعلات الحادثة :

عند القطب السالب (-) يتأكسد الزنك وفق المعادلة :



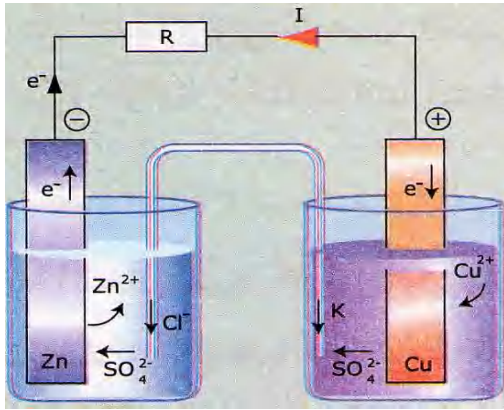
عند القطب الموجب (+) ترجع شوارد النحاس وفق المعادلة :



● القوة المحركة الكهربائية لعمود :

تمثل القوة المحركة الكهربائية التي يرمز لها بـ E و حدها الفولط (V) لعمود ، التوتر الكهربائي بين مسرييه 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 للمحاليل التي تشكل العمود .



● دور الجسر الملحي :

- الجسر الملحي و الذي يسمى أيضا الجسر الكهروكيميائي يمكن من الإتصال الكهربائي بين نصفي العمود (دون اختلاط المحلولين) من جهة ، و من جهة أخرى يسمح لشوارد المحلول الملحي بالتحرك من أجل ضمان التبادل الكهربائي للمحلولين .

- (الشكل) التالي يبين حركة الشوارد عند الجسر الملحي 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 رمزنا 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 الفارادي ، يرمز لها بـ F و وحدتها 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 تتقدم 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 يشتغل مدة زمنية Δt بالعلاقة :

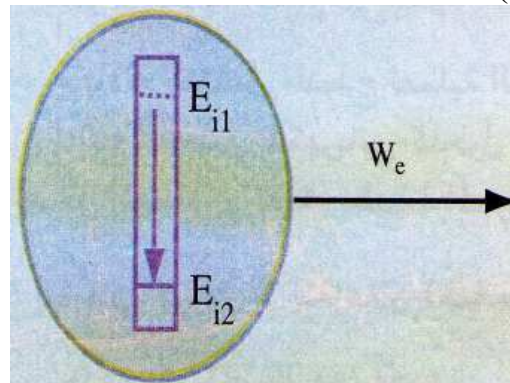
$$Q = I \cdot \Delta t$$

و عليه نكتب في النهاية :

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

• الحصيلة الطاقوية للجملة " عمود كهربائي " :

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

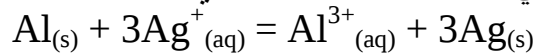


- معادلة انحفاظ الطاقة للجملة : عمود كهربائي " هي :

$$E_1 - |W_e| = E_2$$

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

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

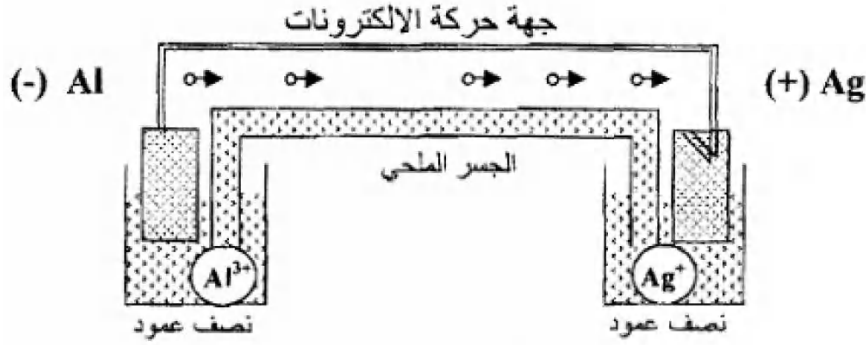


ينتج العمود عند اشتغاله تيارا كهربائي شدته ثابتة $I = 40 \text{ mA}$ خلال مدة زمنية $\Delta t = 300 \text{ min}$ و يحدث عندها تناقص في التركيز المولي لشوارد Ag^+ .

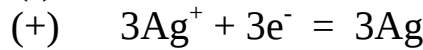
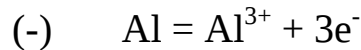
- 1- حدد قطبي العمود ؟ برر اجابتك .
- 2- مثل بالرسم هذا العمود مبينا عليه اتجاه التيار الكهربائي و اتجاه حركة الالكترونات .
أكتب رمز العمود (سؤال إضافي غير مدرج في تمرين البكالوريا)
- 3- اكتب المعادلتين النصفيتين عند المسريين .
- 4- احسب كمية الكهرباء التي ينتجها العمود خلال 300 min من التشغيل .
- 5- بالاستعانة بجدول تقدم التفاعل و بعد مدة زمنية $\Delta t = 300 \text{ min}$ من الاشتغال :
أ- عين التقدم 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 و المرجع من أجل تفاعل واحد هو 3 إلكترونات أي $z = 3$ و عليه .

$$x_{(300)} = \frac{720}{3 \cdot 96500} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

ب- النقصان في الكتلة :

نمثل جدول التقدم :

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

من جدول التقدم كمية مادة الألمنيوم المختفية (المتفاعلة) عند مرور 300 min و لتكن $n_{(300)}(\text{Al})$ هي :

$$n_{(300)}(\text{Al}) = x_{(300)} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

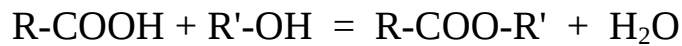
$$n_{(300)}(\text{Al}) = \frac{\Delta m}{M(\text{Al})} \rightarrow \Delta m = n_{(300)}(\text{Al}) \cdot M(\text{Al})$$

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

10- التحول أسترة - إمالة

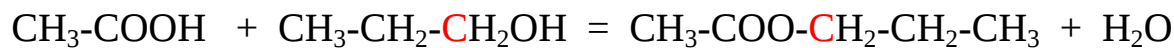
● تعريف تفاعل الأسترة :

- تفاعل الأسترة في الكيمياء العضوية هو تفاعل يحدث بين حمض كربوكسيلي R-COOH و كحول R'-OH لينتكون نتيجة لذلك أستر R-COO-R' و ماء H_2O وفق المعادلة :

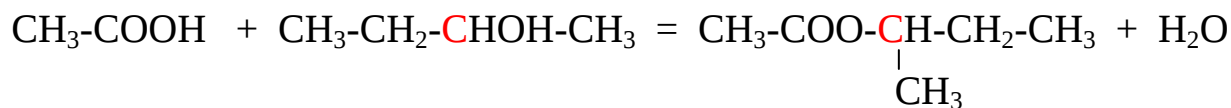


أمثلة :

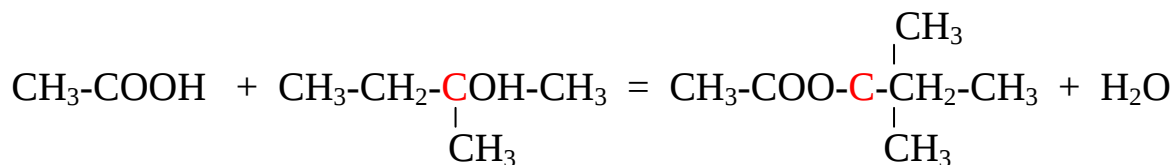
حالة استعمال كحول أولي :



حالة استعمال كحول ثانوي :



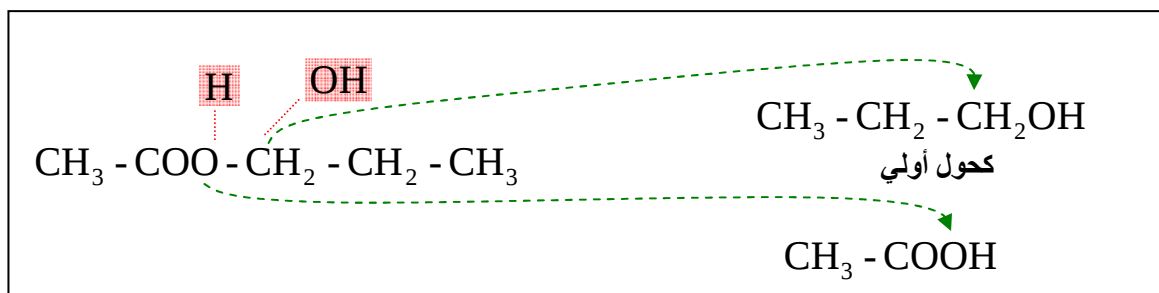
حالة استعمال كحول ثالثي :



ملاحظة :

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

مثال :



• خواص تفاعل الأسترة و مردود الأسترة :

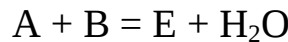
- يتميز تفاعل الأسترة بالخواص التالية : محدود (غير تام) ، لا حراري ، بطيء .
- الغرض من إضافة قطرات من حمض الكبريت المركز إلى المزيج المتكون من الحمض الكربوكسيلي و الكحول و وضع هذا المزيج داخل حمام مائي درجة حرارته ثابتة هو تسريع التفاعل .
- يعرف مردود تفاعل الأسترة و الذي يرمز له بـ r بالعبرة :

$$r = \tau_f . 100 = \frac{X_f}{X_{\max}} . 100$$

- 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 :

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

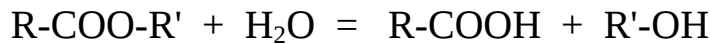
ملاحظة :

- ثابت التوازن لا يتعلق بالتركيز الابتدائية ، 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 ، لينتج عنه حمض $R-COOH$ ، و كحول $R'-OH$ و وفق المعادلة الكيميائية التالية :



- يمكن القول أن تفاعل الإماهة هو التفاعل المعاكس لتفاعل الأسترة .
- خواص تفاعل إماهة هي نفسها خواص تفاعل الأسترة (بطيء جدا ، محدود ، لا حراري) .
- يعرف مردود تفاعل الإماهة بالعلاقة :

$$r = \tau_f . 100 = \frac{X_f}{X_{\max}} . 100$$

كما يكون :

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

- في حالة مزيج ابتدائي متساوي المولات يكون :

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

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

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

ملاحظة :

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

$$K_{\text{إماهة}} = \frac{1}{K_{\text{أسترة}}}$$

و عليه يكون :

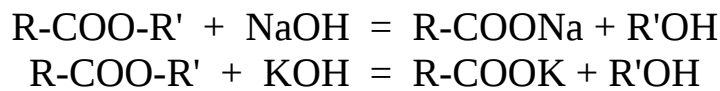
$$\begin{aligned} K &= 0.25 \leftarrow \text{كحول أولي} \\ K &= 0.44 \leftarrow \text{كحول ثانوي} \end{aligned}$$

12- أهمية الأسترات في الحياة اليومية

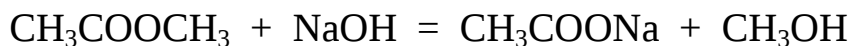
تطبيق : تفاعل تصبن الأستر

● تعريف تفاعل تصبن الأستر :

- تصبن 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 :

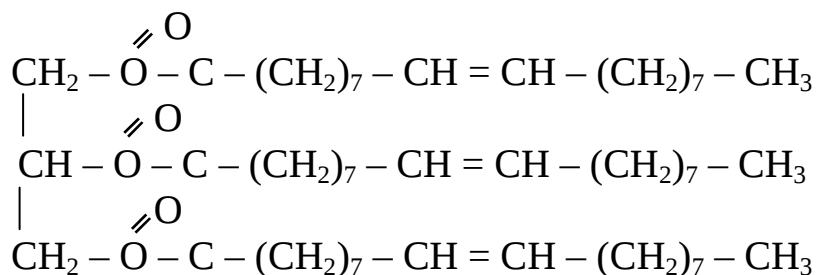


مثال :



● تطبيق تفاعل التصبن في صناعة الصابون :

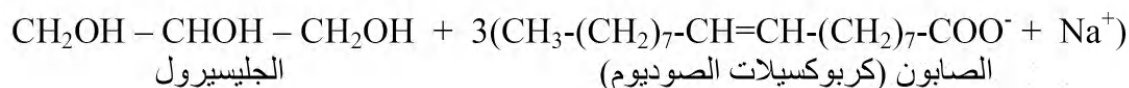
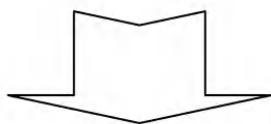
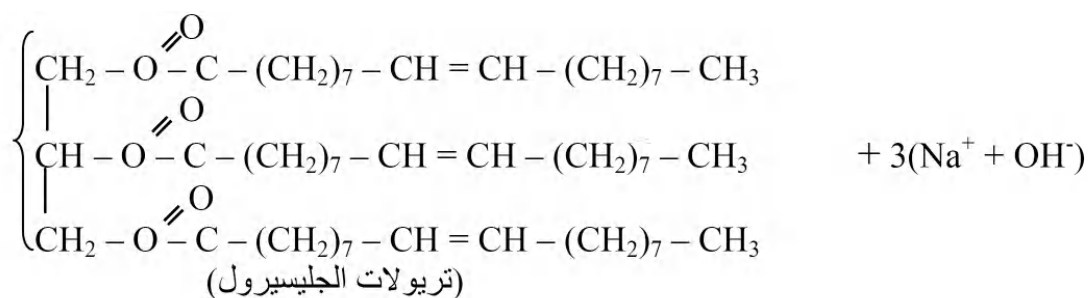
- تحتوي بعض الأجسام الدهنية مثل الشحوم (صلبة) ، و الزيوت (سائلة) على أحماض دهنية ، و نوع من الأسترات يسمى تريولات الغليسيرول ، صيغته الجزيئية نصف المفصلة تكون كما يلي :



- نضع في دورق كتلة m من الصود NaOH مع حجم V من الإيثانول ، 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 :

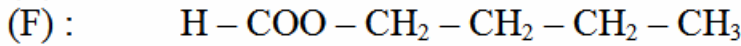
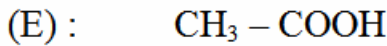
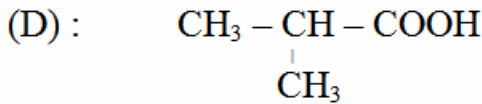
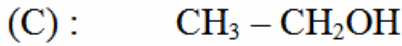
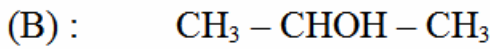
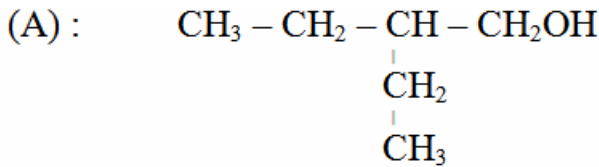
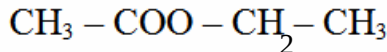


التمرين (19): (التمرين : 105 في بنك التمارين على الموقع) (*)

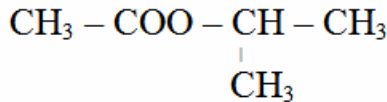
لدينا المركبات العضوية المدونة في الجدول التالي :

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

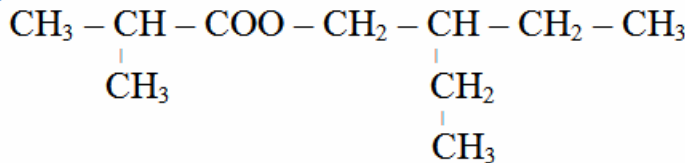
- 1- أكتب الصيغ نصف المفصلة للمركبات العضوية ذات الأسماء التالية :
- 2- أكتب اسم و صيغة الأستر الناتج من التفاعلات التالية :
- تفاعل المركب (E) مع المركب (C) .
- تفاعل المركب (E) مع المركب (B) .
- تفاعل المركب (D) مع المركب (A) .

الأجوبة :1- الصيغ نصف المفصلة :2- صيغة و اسم الاستر الناتج :• (C) + (E) :

الإسم : إيثانوات الإيثيل .

• (B) + (E) :

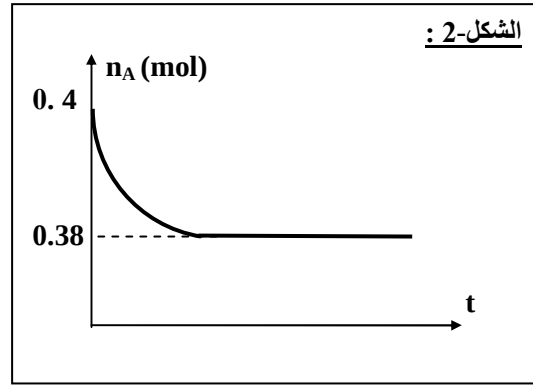
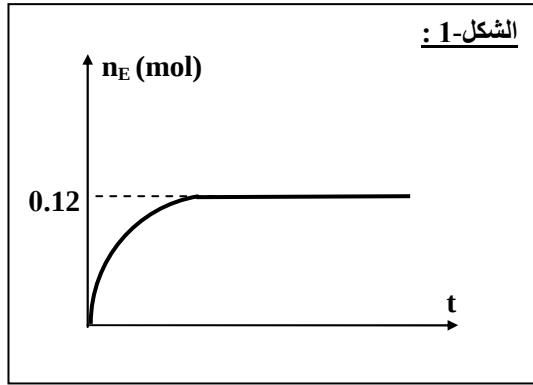
الإسم : إيثانوات ميثيل إيثيل

• (A) + (D) :

الإسم : 2- ميثيل بروبانات ، 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 .



- 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 المتبقي (A) بدلالة الزمن .
 أ- أوجد التركيب المولي للمزيج الابتدائي ، ثم مثل جدول تقدم التفاعل .
 ب- أوجد التركيب المولي للمزيج المتشكل عند حدوث التوازن .
 ج- أوجد صنف الكحول (B) .
 3- نمزج 3 mol من الميثانول CH_3OH مع 3 mol من حمض الخل CH_3COOH .
 أ- مثل جدول تقدم التفاعل .
 ب- أوجد التركيب المولي 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 نعاير الحمض المتبقي بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C_b = 1 \text{ mol/L}$ ، نجد أن الحجم اللازم للتكافؤ هو $V_{bE} = 8 \text{ mL}$.
 أ- أكتب الصيغ نصف المفصلة الممكنة للكحول (B) مع ذكر الاسم و الصنف في كل مرة .
 ب- مثل جدول تقدم التفاعل .
 ج- استنتج الصيغة الحقيقية 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- حدد صنف الكحول .

الأجوبة :

1-أ- جدول تقدم التفاعل :

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

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 :

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

و كون أن المزيج الابتدائي متساوي المولات يكون الكحول المستعمل ثانوي .

2-أ- 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	التقدم	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) :

نحسب 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	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
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 : $r = 67\%$.
و لدينا :

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

من جدول التقدم و باعتبار التفاعل تم يكون :

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

ومنه :

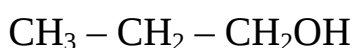
$$x_f = \frac{67 \times 3}{100} \approx 2 \text{ mol}$$

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- الصيغ نصف المفصلة الممكنة 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 :

$$n_{\text{Af}} = n_{\text{Eb}} \rightarrow n_{\text{Af}} = C_b \cdot V_{\text{bE}} = 1 \cdot 8 \cdot 10^{-3} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

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
انتقالية	x	$2 - x$		$2 - x$		x		x
نهائية	x_f	$2 - x_f$		$2 - x_f$		x_f		x_f

ب- صنف الكحول :

- نحسب مردود التفاعل و قبل ذلك نحسب 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

$$r = \frac{x_f}{x_{\max}} \cdot 100 = \frac{1,33}{2} \cdot 100 \approx 67\%$$

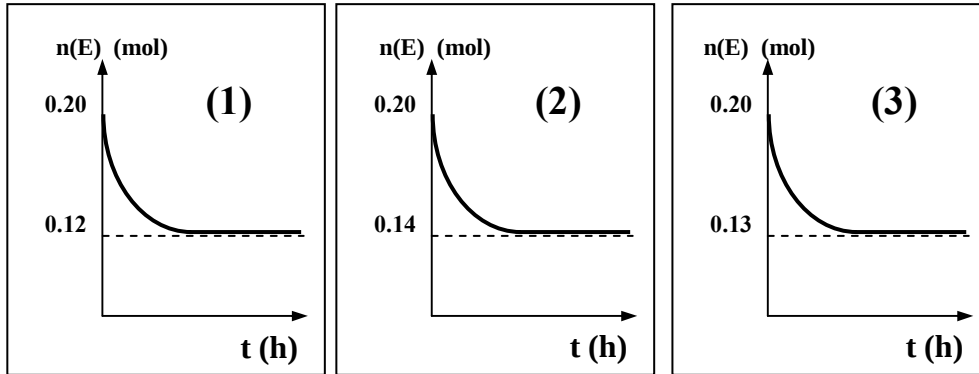
المزيج الابتدائي متساوي المولات و $r = 67\%$ ، إذن صنف الكحول أولي .

التمرين (21) : (التمرين : 112 في بنك التمارين على الموقع) (*)

1- ينتج عن إماهة أستر (E) صيغته الجزيئية المجملية $C_4H_8O_2$ ، حمض الميثانويك $HCOOH$ و كحول (B) .
أ- استنتج الصيغة المجملية للكحول (B) .

ب- أكتب الصيغ نصف المفصلة له ، مع ذكر الاسم و الصنف في كل صيغة .

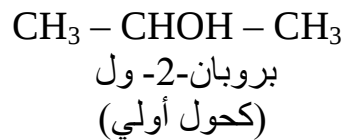
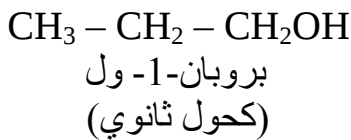
2- لمعرفة الصيغة الحقيقية للكحول (B) ، يحضر مزيج متساوي المولات يحتوي على 0.2 mol من الأستر (E) و 0.2 mol من الماء ، و يتابع تطور التفاعل الذي يجري في شروط ملائمة ، فيحصل على واحد من المنحنيات التالية التي تمثل تغيرات كمية مادة الأستر المتبقية بدلالة الزمن .



- أ- مثل جدول تقدم التفاعل .
 ب- عند معايرة الحمض الناتج عن إماهة الأستر (E) بمحلول هيدروكسيد الصوديوم الذي تركيزه المولي $C_b = 1 \text{ mol/L}$. وجد أن الحجم اللازم للتكافؤ هو $V_{bE} = 80 \text{ mL}$. جد قيمة التقدم النهائي x_f ثم استنتج من بين المنحنيات الممثلة ، المنحنى الذي يمثل تغيرات كمية مادة الأستر (E) المتبقية في المزيج .
 ج- أحسب مردود التفاعل ثم استنتج الصيغة الجزيئية نصف المفصلة الحقيقية للكحول (B) .
 د- أكتب الصيغة الجزيئية نصف المفصلة للأستر (E) و أعط اسمه .
 هـ- عبر عن ثابت التوازن K بدلالة التقدم النهائي x_f ، ثم أحسب قيمته .

الأجوبة :

- 1- الصيغة الجزيئية المجملية 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 الميثانويك : عدد ذرات الكربون هو 1 .
 إذن عدد ذرات كربون الكحول (B) ذو الصيغة العامة $C_nH_{2n+1}OH$ هو 3 ($n = 3$) و منه الصيغة الجزيئية المجملية للكحول هي : C_3H_7OH .
 ب- الصيغ نصف المفصلة للكحول B :



2-أ- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	E	+ H ₂ O	=	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 لتغيرات كمية مادة الأستر بدلالة الزمن :

الفرق بين المنحنيات يكمن في كمية مادة الأستر المتشكلة في نهاية التفاعل (التوازن) و عليه لتحديد المنحنى الموافق نحسب 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 $x_f = 0.08 \text{ mol}$ ، نحسب $x_{\max}$.

- من جدول التقدم و بفرض أن التفاعل تم يكون :

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

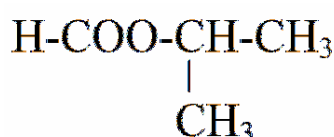
ومنه :

$$r = \frac{0.08}{0.2} \cdot 100 = 40\%$$

إذن صنف الكحول ثانوي و بالتالي الصيغة نصف المفصلة الحقيقية للكحول :



د- الصيغة الجزيئية نصف المفصلة للأستر (E) :



إسمه : ميثانوات ميثيل إيثيل .

هـ- 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 للتحويل الذي نحققه بأسرع ما يمكن و الحصول على أكبر مردود يجعل نسبة التقدم النهائي قريبة من 1 ($\tau = 1$) و لقد راينا أن تفاعلي الأسترة و الإماهة بطيئين و محدودين ، و المشكلة المطروحة هل بإمكان الكيميائي زيادة سرعة التفاعل و تحسين مردودهما ؟

● مراقبة سرعة التفاعل :

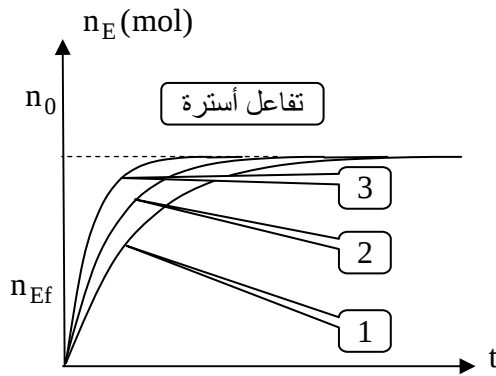
- لمراقبة سرعة التفاعل أي لزيادة سرعة تفاعلي الأسترة و الإماهة من دون التأثير على الحالة النهائية للجملة ، نقوم برفع درجة الحرارة ، في هذه الحالة تبلغ الجملة حالة التوازن في زمن أقل .

ملاحظة :

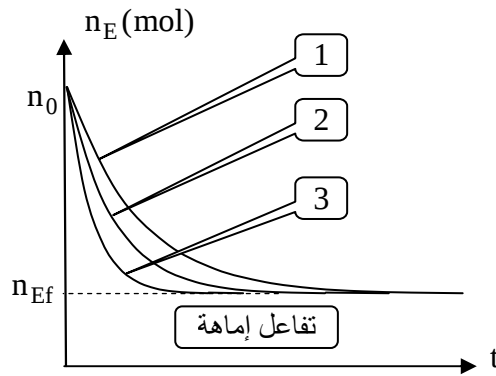
يجب أن تكون درجة الحرارة غير مرتفعة بشكل كبير حتى لا تتخرب المتفاعلات .

- تسمح إضافة وسيط مناسب من زيادة سرعتي تفاعلي الأسترة و الإماهة من دون أن يشارك في التفاعل أو تأثير على الحالة النهائية للجملة ، فشوارد $H^+_{(aq)}$ الأتية من حمض الكبريت المركز المضاف إلى المزيج الابتدائي في تفاعلي 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 .

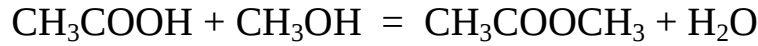
● مراقبة مردود تحول كيميائي :

- لمراقبة مردود تفاعل الأسترة أو الإماهة أي لتحسين هذا المردود ، نجعل الجملة تتطور أكثر في الاتجاه المباشر ، و لتحقيق ذلك نجعل قيمة $Q_r < K$ 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 تغيير قيمة التقدم الأعظمي x_{max} .

- ان استعمال مزيج ابتدائي غير متساوي المولات 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 الكمييتين معا . معنى هذا أنه يمكن جعل تفاعل الأسترة أو الإماهة تاما .
 - عند استعمال أحد المتفاعلات بكمية معتبرة (بزيادة) نحصل على قيمة معتبرة للمردود .

مثال :

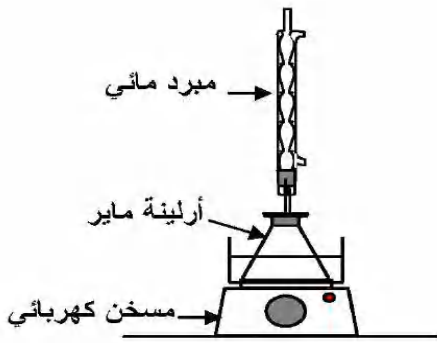
- نعتبر تفاعل الأسترة المنمذج بالمعادلة :



- 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 $Q_r < K$ ، عندئذ تتطور الجملة في الاتجاه المباشر أي في جهة تشكل 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 $Q_r < K$ ، عندئذ تتطور الجملة في الاتجاه المباشر أي في جهة تشكل الأستر و الماء مما يؤدي إلى زيادة المردود .

التمرين (22) : (التمرين : 110 في بنك التمارين على الموقع) (*)

1- نضع في أرلينة ماير $V_A = 14.3 \text{ mL}$ 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 بمبرد ، ثم نضعها في حمام مائي درجة حرارته 100°C (الشكل) . بعد مدة زمنية من التسخين المرتد ، نسكب محتوي الأرلينة في بيشر به ماء مالح ، فنلاحظ طفو مادة عضوية .

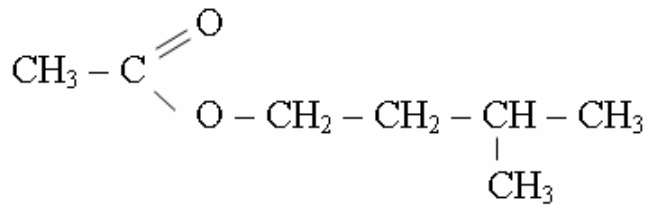
أ- ما نوع التحول الكيميائي الحادث ، أذكر مميزاته .

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 $m_E = 21.7 \text{ g}$ من أستر E صيغته الجزيئية نصف المفصلة كما يلي :



أ- أكتب الصيغة نصف المفصلة للكحول B و أعط اسمه 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
B : الكحول	88	0.18
E : الأستر	130	0.87

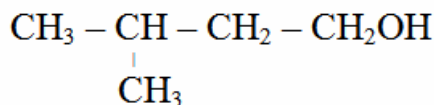
الأجوبة :

1- أ- 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 المتصاعد 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 :



3- ميثيل بوتان-1-ول .
 (كحول أولي)

ب- التركيب المولي للمزيج الابتدائي:

$$\begin{aligned} n_0(A) &= \frac{m_A}{M_A} = \frac{\rho(A) \cdot V}{M_A} = \frac{1.05 \cdot 14.3}{60} = 0.25 \text{ mol} \\ n_0(B) &= \frac{m_B}{M_A} = \frac{22}{88} = 0.25 \text{ mol} \end{aligned}$$

- 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
نهائية	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 :

$$n_f(E) = \frac{m_f(E)}{M(E)} = \frac{21.7}{130} = 0.167 \text{ mol}$$

من جدول التقدم :

$$n_f(E) = x_f = 0.167 \text{ mol} \rightarrow \tau_f = \frac{0.167}{0.25} = 0.67 \quad (67\%)$$

الاستنتاج :

$\tau_f < 1$ ، نستنتج أن تفاعل الأسترة غير تام .

د- عبارة ثابت التوازن الكيميائي :

$$K = \frac{[E]_f [H_2O]_f}{[A]_f [B]_f} \rightarrow K = \frac{x_f \cdot x_f}{(0.25 - x_f)(0.25 - x_f)} = \frac{x_f^2}{(0.25 - x_f)^2}$$

وجدنا سابقا $x_f = 0,167 \text{ mol}$ و منه :

$$K = \frac{(0.167)^2}{(0.25 - 0.167)^2} \approx 4$$

هـ- إذا قمنا بنزع الماء يصبح $Q_r < K$ 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 الايثانويك (A) مع 0.2 mol من كحول B ، فنحصل على مزيج حجمه V ، عند التوازن نقسم بالتساوي المزيج إلى 10 عينات ، نعاير أحد العينات بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C_b = 1 \text{ mol/L}$ فنجد أن الحجم اللازم للتكافؤ هو : $V_b = 8 \text{ mL}$.

- 1- استنتج الحجم V_b' اللازم لمعايرة الحمض المتبقي الكلي المتواجد في المزيج .
- 2- أحسب كمية الحمض المتبقي في المزيج (الوسط التفاعلي) عند حدوث التوازن .
- 3- مثل جدول التقدم للتحول الكيميائي الحادث ، ثم استنتج التركيب المولي للمزيج عند حدوث التوازن .
- 4- أحسب مردود التفاعل ثم استنتج 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 .
- أ- اشرح 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 لمعايرة الحمض المتبقي الكلي المتواجد في المزيج :
بما أننا قسمنا المزيج إلى عشر عينات متساوية ، و الحجم اللازم لمعايرة الحمض المتبقي في العينة هو $V_{bE} = 8 \text{ mL}$ ، فإن الحجم اللازم لمعايرة الحمض المتبقي الكلي في المزيج هو :

$$V_{bE}' = 10 V_{bE} = 10 \cdot 8 = 80 \text{ mL}$$

2- كمية الحمض المتبقي الكلي في المزيج (الوسط التفاعلي) :

نحسب كمية الحمض المتبقي 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 المتبقي 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 :
 $n_f(A) = C_b V_{bE}' = 1 \cdot 80 \cdot 10^{-3} = 0.08 \text{ mol}$

3- جدول التقدم :

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 :

$$n_f(A) = 0.2 - x_f$$

وجدنا سابقا : $n_{fA} = 0.08 \text{ mol}$ 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 :

$$\bullet n_f(A) = n_f(B) = 0.2 - x_f = 0.08 \text{ mol}$$

$$\bullet n_f(E) = n_f(H_2O) = x_f = 0.12 \text{ mol}$$

4- مردود التفاعل :

$$r = \frac{x_f}{x_{\max}} \cdot 100 \rightarrow r = \frac{0.12}{0.20} \cdot 100 = 60\%$$

- صنف الكحول :

المزيج الابتدائي متساوي المولات و المردود $r = 60\%$ و عليه صنف الكحول ثانوي .

5- قيمة ثابت التوازن الكيميائي K :

$$K = \frac{[E]_f [H_2O]_f}{[A]_f \cdot [B]_f} = \frac{n_f(E) \cdot n_f(H_2O)}{n_f(A) \cdot n_f(B)} = \frac{(0.12)^2}{(0.08)^2} = 2.25$$

6- أ- ماذا يحدث :

عند إضافة الحمض إلى المزيج المتوازن يصبح $Q_r < K$ (أن تركيز الحمض في مقام K) ، و عليه يحدث تطور للجملة الكيميائية في الاتجاه المباشر أي جهة تحول الأسترة .

- نعم يؤثر ذلك على المردود ، حيث تزداد قيمته نتيجة تطور الجملة في الاتجاه المباشر .

ب- التركيب المولي للمزيج عند حدوث التوازن الكيميائي من جديد :

عند إضافة 0.1 mol من الحمض إلى المزيج المتوازن ، 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	$0.18 - x_f$		$0.08 - x_f$		$0.12 + x_f$		$0.12 + x_f$

ثابت التوازن لا يتعلق بالتراكيز الابتدائية و عليه يبقى على حالة مساوي $K = 2.25$ و عليه :

$$K = \frac{n_f(E) \cdot n_f(H_2O)}{n_f(A) \cdot n_f(B)} \rightarrow \frac{(0.12 + x_f) \cdot (0.12 + x_f)}{(0.18 - x_f) \cdot (0.08 - x_f)} = 2.25$$

$$\frac{0.0144 + 0.24 x_f + x_f^2}{0.0144 - 0.26 x_f + x_f^2} = 2.25$$

$$0.0144 + 0.24 x_f + x_f^2 = 0.0324 - 0.585 x_f + 2.25 x_f^2$$

$$1.25 x_f^2 - 0.825 x_f + 0.018 = 0$$

$$\Delta = 0.59$$

$$x_{f1} = \frac{0.825 + \sqrt{0.59}}{2 \cdot 1.25} = 0.64 \text{ mol} > x_{\max} \rightarrow \text{مرفوض}$$

$$x_{f1} = \frac{0.825 - \sqrt{0.59}}{2 \cdot 1.25} = 0.023 \text{ mol} < x_{\max} \rightarrow \text{مقبول}$$

إذن : $x_f = 0.023 \text{ mol}$ ، و منه التركيب المولي للمزيج عند حدوث التوازن من جديد يكون كما يلي :

$$n_f(A) = 0.18 - 0.023 = 0.157 \text{ mol}$$

$$n_f(B) = 0.08 - 0.023 = 0.057 \text{ mol}$$

$$n_f(E) = 0.12 + 0.023 = 0.145 \text{ mol}$$

$$n_f(H_2O) = 0.12 + 0.023 = 0.145 \text{ mol}$$

7- المقارنة و تفسير الاختلاف إن وجد :

في حالة مزيج ابتدائي متساوي المولات يكون $r_0 = 60\%$ ، نلاحظ $r > r_0$ ، نستنتج أن التركيب المولي للمزيج الابتدائي غير متساوي المولات 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 .
- 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 المحلول و C_0 .
 - د- بين أن pH المحلول S_0 يعطى بالعلاقة :

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

- لغرض تحديد التركيز المولي C_0 لهذا الحمض و التعرف على صيغته ، نحضر مجموعة محاليل ممددة مختلفة التراكيز المولية انطلاقا من المحلول S_0 . قياس الـ pH لكل محلول سمح

برسم بيان الدالة $pH = f\left(\log\frac{\tau_f}{1 - \tau_f}\right)$ (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 $\tau_f = 0.7$.

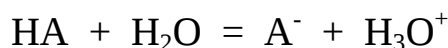
د- اعطى قياس pH لأحد المحاليل الممددة بـ 160 مرة القيمة $pH = 4,2$. احسب قيمة التركيز المولي C_0 .

هـ- يبين الجدول التالي قيم الثابت pK_a لبعض الثنائيات HA/A^- الموجودة في القارورة ، تعرف على الحمض HA الموجود في القارورة .

HA/A^-	CH_3COOH/CH_3COO^-	$HCOOH/HCOO^-$	$C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$	كل المحاليل مأخوذة عند $25^\circ C$ الدرجة
pK_a	4.8	3.8	4.2	

الأجوبة :

1- معادلة الانحلال :



ب- جدول التقدم لهذا التفاعل :

الحالة	التقدم	$HA + H_2O = A^- + H_3O^+$			
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

ج- عبارة τ_f بدلالة pH و C_0 :

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

اعتمادا 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 $\underline{pH = f(\log \frac{\tau_f}{1 - \tau_f})}$

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

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

$$pK_a = -\log \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} + pH \dots\dots\dots (*)$$

لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{x_f}{C_0V} \rightarrow x_f = \tau_f \cdot C_0 \cdot V$$

و اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [A^-]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f C_0 V}{V} = \tau_f C_0$$

$$\bullet [AH]_f = \frac{C_0V - x_f}{V} = \frac{C_0V - \tau_f C_0 V}{V} = \frac{C_0V(1 - \tau_f)}{V} = C_0(1 - \tau_f)$$

بالتعويض 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 :

$$\begin{aligned} \bullet a &= \frac{0.5 \cdot 2}{1} = 1 \\ \bullet b &= 2,1 \cdot 2 = 4,2 \end{aligned}$$

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 غالبية) .د- قيمة C_0 :نحسب τ_f بتعويض القيمة $pH = 4,2$ بالإضافة إلى $pK_a = 4,2$ في عبارة الـ 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 المولي C حصلنا 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 :

وجدنا $pK_a = 4,2$ إذن الحمض HA اعتمادا على الجدول المعطى هو حمض البنزويك .**التمرين (25) :** (بكالوريا 2016 - علوم تجريبية) (التمرين : 116 في بنك التمارين على الموقع) (**)

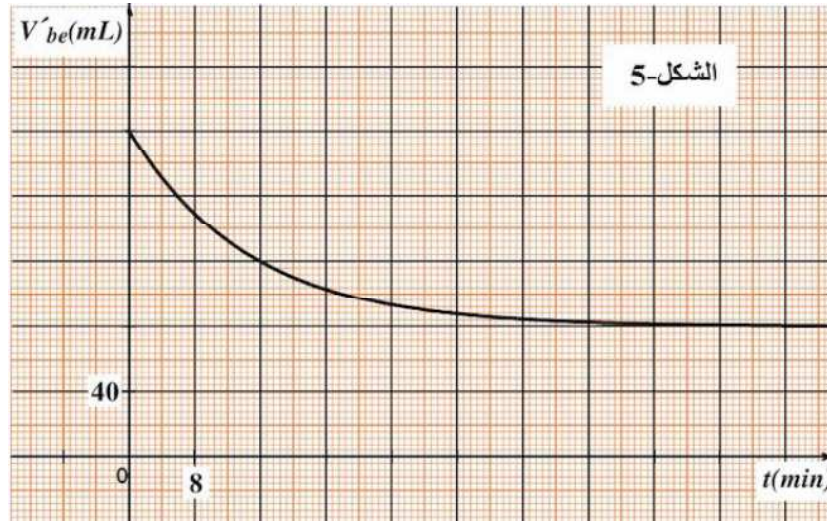
لمعرفة صنف كحول A صيغته المجملة C_3H_7OH ، نشكل في اللحظة $t = 0$ مزيجا متكافئا في كمية المادة يتكون من الكحول A و حمض الإيثانويك صيغته المجملة CH_3COOH و نسخن المزيج بطريقة التقطير المرتد . في لحظات معينة نأخذ نفس الحجم V من المزيج التفاعلي و نبرده ثم نعاير الحمض المتبقي بمحلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم $(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)})$ تركيزه المولي $C_b = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ فيلزم لبلوغ التكافؤ حجم V_{be} ثم نستنتج V'_{be} اللازم لمعايرة الحمض المتبقي الكلي . دونا النتائج و رسمنا البيان $V'_{be} = f(t)$ الممثل في الشكل-5 .

1- ما الهدف من التسخين بطريقة التقطير المرتد .

2- بالاستعانة بالبيان جد ما يلي :

أ- كمية المادة الابتدائية للحمض المستعمل .

ب- كمية مادة الحمض المتبقي عند حالة التوازن الكيميائي .



- 3- أ- اكتب معادلة التفاعل الكيميائي المنمذج لتحول الأسترة .
ب- أنشئ جدولاً 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 الأستر المتشكل ، مع ذكر اسم كل منهما .
- 5- عند بلوغ التوازن ، نضيف للمزيج السابق 0.02 mol من حمض الإيثانويك و 0.08 mol من الأستر السابق .
أ- احسب كسر التفاعل الابتدائي .
ب- استنتج جهة تطور التفاعل .

الأجوبة :

- 1- الهدف من التسخين المرتد هو تسريع التفاعل و تكثيف بخار الماء المتصاعد لإعادته إلى المزيج كي لا يحدث فقدان في كمية المادة .
- 2- أ- كمية مادة الحمض الابتدائية :
من البيان و عند التكافؤ عند اللحظة $t = 0$:

$$n_{0a} = C_b V_{b(t=0)}$$

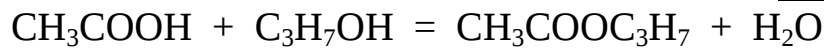
$$n_{0a} = 5 \cdot 40 \cdot 10^{-3} = 0.2 \text{ mol}$$

- 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- أ- معادلة تفاعل الأسترة :



ب- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$			
ابتدائية	$x = 0$	0.2	0.2	0	0
انتقالية	x	$0.2 - x$	$0.2 - x$	x	x
نهائية	x_f	$0.2 - x_f$	$0.2 - x_f$	x_f	x_f

- التركيز المولي 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 المولي 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- أ- 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 :

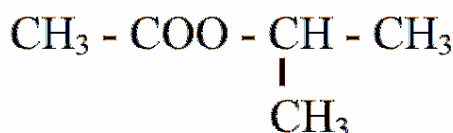
المزيج الابتدائي متساوي المولات و كون أن $r = 60\%$ يكون صنف الكحول ثانوي .

ب- الصيغة الجزيئية نصف المفصلة لكحول :



اسمه : بروبان-2-ول .

- الصيغة نصف المفصلة للأستر :



اسمه : إيثانوات ميثيل إيثيل

5- كسر التفاعل الابتدائي :

عند إضافة الحمض و الأستر يصبح التركيب المولي 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

$$Q_{ri} = \frac{[CH_3COOC_3H_7]_1 [H_2O]_1}{[CH_3COOH]_1 [C_3H_7OH]_1} \rightarrow Q_{ri} = \frac{n_i(CH_3COOC_3H_7) \cdot n_i(H_2O)}{n_i(CH_3COOH) \cdot n_i(C_3H_7OH)}$$

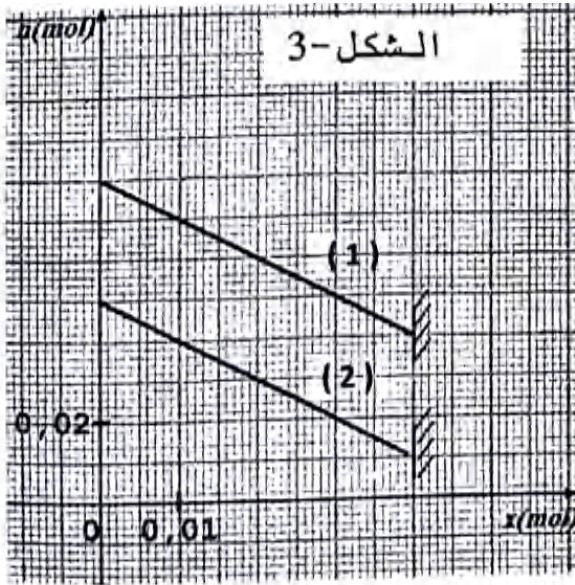
$$Q_{ri} = \frac{0,2 \cdot 0,12}{0,1 \cdot 0,08} = 3$$

ب- جهة تطور التفاعل :

نلاحظ أن $Q_{ri} < k$ و منه التفاعل يتطور في الاتجاه المعاكس .

التمرين (26) : (بكالوريا 2016 - علوم تجريبية) (التمرين : 127 في بنك التمارين على الموقع) (**))

1- نحضر جملة كيميائية في اللحظة $t = 0$ تتكون من n_1 مول من حمض الإيثانويك CH_3COOH و n_2 مول من كحول صيغته العامة C_3H_7OH 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 المنمذج للتحويل الحادث .

ب- انشئ جمل التقدم لهذا التفاعل .

ج- احسب قيمة نسبة التقدم النهائي τ_f للتفاعل .

د- احسب ثابت التوازن K للتفاعل ثم حدد صنف الكحول المستخدم .

هـ- كيف يمكن تحسين مردود تشكل الأستر في هذا التفاعل ؟

2- بعد بلوغ حالة التوازن و تبريد المزيج مكنت المتابعة الـ pH

متريّة لمعايرة كمية المادة n للحمض المتبقي في المزيج بواسطة

محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)})$ تركيزه

المولي $C = 0,5 \text{ mol/L}$ 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 $25^\circ C$

- الجداء الشاردي للماء $K_e = 10^{14}$.

- ثابت الحموضة للتثائية (CH_3COOH/CH_3COO^-) هو 4,8 .

أ- اكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحويل الحادث .

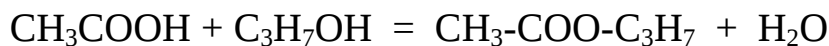
ب- احسب قيمة n .

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	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} = \text{CH}_3\text{-COO-C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$			
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 :

$$\bullet n_1 = 0,05 \text{ mol}$$

$$\bullet n_2 = 0,08 \text{ mol}$$

من جدول التقدم و باعتبار التفاعل تام :
- إذا كان CH_3COOH متفاعل محدد يكون :

$$n_1 - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = n_1 = 0,05 \text{ mol}$$

- إذا كان $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ متفاعل محدد يكون :

$$n_2 - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = n_2 = 0,08 \text{ mol}$$

إذن : $x_{\max} = 0,05 \text{ mol}$.
من البيان أيضا :

$$x_f = 0,04 \text{ mol}$$

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 :

$$K = \frac{x_f \cdot x_f}{(n_1 - x_f) \cdot (n_2 - x_f)} \rightarrow K = \frac{0,04 \cdot 0,04}{(0,05 - 0,04) \cdot (0,08 - 0,04)} = 4$$

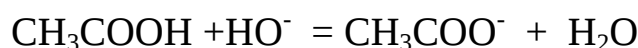
تحديد صنف الكحول :

$K = 4$ نستنتج أن صنف الكحول أولي .

هـ- كيفية تحسين المردود :

لتحسين المردود نجعل الجملة الكيميائية تتطور في الاتجاه المباشر بجعل $Q_r < K$ 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 اللام 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_a و K_e :

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

نضرب و نقسم على $[H_3O^+]_f$

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

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f} \cdot \frac{1}{[HO^-]_f \cdot [H_3O^+]_f} \rightarrow K = K_a \cdot \frac{1}{K_e} \rightarrow K = \frac{K_a}{K_e}$$

د- قيمة K :

$$\bullet pK_a = 4,8 \rightarrow K_a = 10^{-4,8} = 1,58 \cdot 10^{-5}$$

$$\bullet K_e = 10^{-14}$$

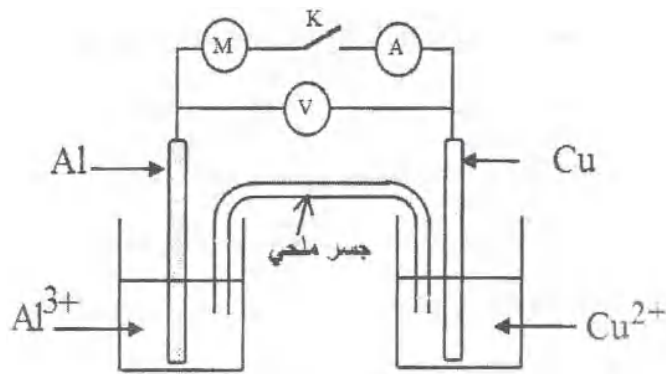
$$K = \frac{1,58 \cdot 10^{-5}}{10^{-14}} = 1,58 \cdot 10^9$$

الاستنتاج :

$K \gg 10^4$ ، نستنتج أن التفاعل تام .

التمرين (27) : (بكالوريا 2016 - رياضيات) (التمرين : 118 في بنك التمارين على الموقع) (**)

يُعطى مخطط عمود كهربائي كما في (الشكل) :



■ حجم المحلول في كل نصف عمود هو $V_1 = V_2 = 50 \text{ mL}$

■ التركيز الابتدائي لشوارد الألمنيوم : $[Al^{3+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

■ التركيز الابتدائي لشوارد النحاس : $[Cu^{2+}]_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

عند ربط مقياس الفولط بين قطبي العمود حيث يوصل

قطب COM (-) بصفيحة 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 الإرجاع عند المسريين ثم معادلة التفاعل المنمذج للتحويل الكيميائي في العمود أثناء اشتغاله .

- 4- احسب كسر التفاعل الابتدائي Q_{ri} ثم حدد اتجاه تطور الجملة الكيميائية علما أن ثابت التوازن الموافق للتفاعل السابق هو : $K = 1.9 \cdot 10^{37}$ عند الدرجة 25°C .
- 5- يُولد العمود تيارا كهربائيا 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 المولي لكل من $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ و $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$ في اللحظة $t = 30 \text{ min}$.
- يعطى : ثابت فاراداي $1F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

الأجوبة :

1- جهة التيار :

بما أن التوتر موجب ($U = +16\text{V} > 0$) و بما أن القطب السالب لمقياس الفولط موصول بصفحة الألمنيوم فهذا يعني أن صفحة الألمنيوم هي القطب السالب للعمود (الكمون المنخفض) في حين أن صفحة 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 صفحة النحاس إلى صفحة الألمنيوم .

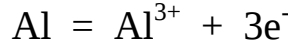
2- أ- دور الجسر الملحي :

- غلق الدارة الكهربائية .
- يعتبر مسلك لانتقال الشوارد بين نصفي العمود لضمان التعادل الكهربائي .
- ب- الرمز الاصطلاحي للعمود :

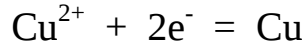


3- المعادلتين النصفيتين للأكسدة و الإرجاع :

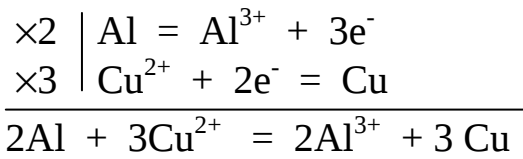
عند القطب السالب (-) :



عند القطب الموجب (+) :



معادلة التفاعل المنمذج للتحويل الكيميائي :



3- كسر التفاعل الابتدائي :

$$Q_{ri} = \frac{[\text{Al}^{3+}]_0^2}{[\text{Cu}^{2+}]_0^3} \rightarrow Q_{ri} = \frac{(10^{-2})^2}{(10^{-1})^3} = 0.1$$

- جهة تطور الجملة الكيميائية :

نلاحظ $Q_{ri} < K$ ، نستنتج أن الجملة الكيميائية تتطور 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	$2Al$	$+$	$3Cu^{2+}$	$=$	$2Al^{3+}$	$+$	$3Cu$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(Al)$		$n_0(Cu^{2+})$		$n_0(Al^{3+})$		$n_0(Cu)$
انتقالية	x	$n_0(Al) - 2x$		$n_0(Cu^{2+}) - 3x$		$n_0(Al^{3+}) + 2x$		$n_0(Cu) + 3x$
نهائية	$x_{(30)}$	$n_0(Al) - 2x_{(30)}$		$n_0(Cu^{2+}) - 3x_{(30)}$		$n_0(Al^{3+}) + 2x_{(30)}$		$n_0(Cu) + 3x_{(30)}$

ج- حساب $[Al^{3+}]$ ، $[Cu^{2+}]$ عند $t = 30 \text{ min}$:

$$Q = z \cdot x_{(30)} \cdot F \rightarrow x_{(30)} = \frac{Q}{z \cdot f} \rightarrow x_{(30)} = \frac{720}{6 \cdot 96500} = 1.24 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

بالاعتماد على جدول التقدم :

$$[Cu^{2+}] = \frac{n_0(Cu^{2+}) - 3x_{(30)}}{V_1} \rightarrow [Cu^{2+}] = \frac{[Cu^{2+}]_0 V_1 - 3x_{(30)}}{V_1}$$

$$[Cu^{2+}] = \frac{(10^{-1} \cdot 50 \cdot 10^{-3}) - (3 \cdot 1.24 \cdot 10^{-3})}{50 \cdot 10^{-3}} = 2.56 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[Al^{3+}] = \frac{n_0(Al^{3+}) + 2x_{(30)}}{V_1} \rightarrow [Al^{3+}] = \frac{[Al^{3+}]_0 V_1 + 2x_{(30)}}{V_1}$$

$$[Al^{3+}] = \frac{(10^{-2} \cdot 50 \cdot 10^{-3}) + (2 \cdot 1.24 \cdot 10^{-3})}{50 \cdot 10^{-3}} = 5.96 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

التمرين (28) : (بكالوريا 2012 - رياضيات) (التمرين : 044 في بنك التمارين على الموقع) (**)

تؤخذ كل المحاليل في 25°C .
 الإيبوبروفين حمض كربوكسيلي صيغته الجزيئية الإجمالية $C_{13}H_{18}O_2$ ، دواء يعتبر من المضادات الالتهابات ، شبيه بالأسبرين ، مسكن للألام و مخفض للحرارة . تباع مستحضرات الإيبوبروفين في الصيدليات على شكل مسحوق في أكياس تحمل المقدار 200 mg يذوب في الماء . في كل هذا النشاط نرسم لحمض الإيبوبروفين $RCOOH$ و لأساسه المرافق $RCOO^-$. $M(RCOOH) = 206 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
أولا : نذيب محتوى كيس الإيبوبروفين 200 mg من الحمض في بيشر به ماء فنحصل على محلول مائي S_0 تركيزه المولي C_0 و حجمه $V_0 = 500 \text{ mL}$.
 1- نأكد من أن : $C_0 = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 2- أعطى قياس pH المحلول S_0 القيمة $\text{pH} = 3.5$.
 أ- تحقق باستعانتك بجدول التقدم أن تفاعل حمض الإيبوبروفين مع الماء محدود .
 ب- اكتب عبارة كسر التفاعل Q_r لهذا التحول .

$$Q_r \text{ éq} = \frac{x_{\max} \cdot \tau_f^2}{V_0 (1 - \tau_f)} \quad \text{ج- بين أن عبارة } Q_r \text{ عند التوازن تكتب على الشكل :}$$

حيث τ_f : نسبة التقدم النهائي للتفاعل و $x_{\max}$: التقدم الأعظمي و يعبر عنه بـ mol .
 د- استنتج قيمة ثابت التوازن K .

ثانيا : للتحقق من صحة المقدار المسجل على الكيس ، نأخذ حجما $V_b = 100.0 \text{ mL}$ من محلول مائي S_b لهيدروكسيد الصوديوم $(\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})})$ تركيزه المولي $C_b = 2.0 \cdot 10^{-2}$ هو (V_b) . نأخذ 20 mL من المحلول S و نضعه في يشر و نعايره بمحلول حمض كلور الهيدروجين تركيزه المولي $C_a = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



- 1- عند التكافؤ كان الحجم المضاف $V_{bE} = 11 \text{ mL}$ ، عرف نقطة التكافؤ .
- 2- جد كمية المادة لشوارد $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ التي تمت معايرتها .
- 3- جد كمية المادة الأصلية لشوارد $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ ، ثم استنتج تلك التي تفاعلت مع الحمض RCOOH المتواجد في الكيس .
- 4- احسب m كتلة حمض الإيبوبروفين المتواجدة في الكيس ، ماذا تستنتج ؟

الأجوبة :

أولا :

1- التأكد من أن $C_0 = 0.002 \text{ mol/L}$:

$$C = \frac{n_0}{V} = \frac{M}{V} = \frac{m_0}{M.V}$$

- $M = M(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2) = 206 \text{ g/mol}$
- $C = \frac{0.2}{206 \cdot 0.5} \approx 0.002 \text{ mol/L}$

2- إثبات أن تفاعل حمض الإيبوبروفيل مع الماء محدود (غير تام) :

الحالة	التقدم	$\text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{RCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
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

- نحسب التقدم الأعظمي x_{max} :

بما أن الماء المستعمل بوفرة يكون الحمض هو المتفاعل المحد لذا يكون :

$$C_0 V_0 - x_{\text{max}} = 0 \rightarrow x_{\text{max}} = C_0 V_0 = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 0.5 = 10^{-3} \text{ mol}$$

- نحسب 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 :

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

$$x_f = 3.16 \cdot 10^{-4} \cdot 0.5 = 1.58 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

- نحسب نسبة التقدم النهائي :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{1.58 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = 0.158$$

نلاحظ أن : $\tau_f < 1$ إذن تفاعل حمض الإيبوبروفين مع الماء غير تام (محدود) .

ب- عبارة كسر التفاعل :

$$Q_r = \frac{[\text{RCOO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

ج- إثبات أن : $Q_{r \text{ éq}} = \frac{x_{\text{max}} \cdot \tau_f^2}{V_0 (1 - \tau_f)}$

اعتمادا على عبارة كسر التفاعل السابقة يمكن كتابة العبارة التالية عند حدوث التوازن :

$$Q_{r \text{ éq}} = \frac{[\text{RCOO}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{RCOOH}]_{\text{éq}}}$$

- لدينا :

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

و اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_f}{V_0} = \frac{x_{\text{max}} \tau_f}{V_0}$$

$$\bullet [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} = \frac{x_f}{V_0} = \frac{x_{\text{max}} \tau_f}{V_0}$$

$$\bullet [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} = \frac{C_0 V_0 - x_f}{V_0} = \frac{C_0 V_0 - x_{\text{max}} \tau_f}{V_0}$$

وجدنا سبقا $x_{\text{max}} = C_0 V_0$ و منه يصبح :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{max}} - x_{\text{max}} \tau_f}{V_0} = \frac{x_{\text{max}} (1 - \tau_f)}{V_0}$$

بالتعويض في عبارة $Q_{r \text{ éq}}$ نجد :

$$Q_{r \text{ éq}} = \frac{\frac{x_{\text{max}} \tau_f}{V_0} \cdot \frac{x_{\text{max}} \tau_f}{V_0}}{\frac{x_{\text{max}} (1 - \tau_f)}{V_0}} \rightarrow Q_{r \text{ éq}} = \frac{x_{\text{max}} \tau_f^2}{V_0 (1 - \tau_f)}$$

د- قيمة ثابت التوازن :

$$K = Q_{r \text{ éq}} = \frac{x_{\text{max}} \tau_f^2}{V_0 (1 - \tau_f)} \rightarrow K = \frac{10^{-3} (0.158)^2}{0.5 (1 - 0.158)} = 5.93 \cdot 10^{-5}$$

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 ستوكيومترية .

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^- :

$$n_i(\text{HO}^-) = C_b V_b = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- كمية مادة HO^- التي تفاعلت مع الحمض RCOOH المتواجدة في الكيس :
وجدنا سابقا كمية مادة HO^- التي تمت معايرتها و هي كمية مادة HO^- المتبقية في المحلول المعايير ، نحسب كمية مادة HO^- المتبقية في المحلول (S) و لتكن $n_E'(\text{HO}^-)$ باستعمال القاعدة الثلاثية :

$$n_E(\text{HO}^-) = 2,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \rightarrow 20 \text{ mL}$$

$$n_E'(\text{HO}^-) = ? \rightarrow 100 \text{ mL}$$

$$n_E'(\text{HO}^-) = \frac{2,06 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{20} = 1,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

نحسب الآن كمية مادة HO^- التي تفاعلت مع الحمض RCOOH المتواجد في الكيس من خلال الفرق بين الكمية الأصلية و المتبقية كما يلي :

$$n(\text{HO}^-) = n_i(\text{HO}^-) - n_E'(\text{HO}^-)$$

$$n(\text{HO}^-) = 2 \cdot 10^{-3} - 1,03 \cdot 10^{-3} = 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

4- قيمة m :

اعتمادا على ما سبق يمكن قول ما يلي :

عند معايرة 20 mL من الحمض RCOOH نحتاج إلى $9,7 \cdot 10^{-4}$ من HO^- لذا عند التكافؤ يمكن كتابة :

$$n_0(\text{RCOOH}) = n(\text{HO}^-) = 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

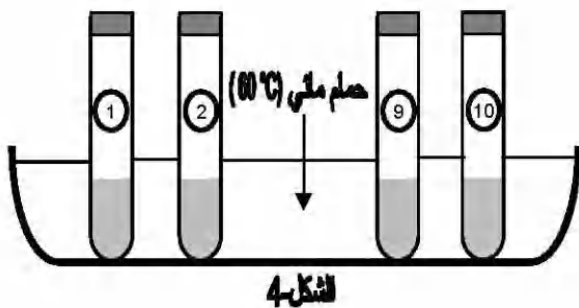
من جهة أخرى :

$$n_0(\text{RCOOH}) = \frac{m_0}{M} \rightarrow m = n_0(\text{RCOOH}) \cdot M$$

$$m = 9,7 \cdot 10^{-4} \cdot 206 \approx 0,2 \text{ g} = 200 \text{ mg}$$

و هذا يتوافق مع ما هو مكتوب على الكيس .

التمرين (29) : (بكالوريا 2014 - علوم تجريبية) (التمرين : 125 في بنك التمارين على الموقع) (**)

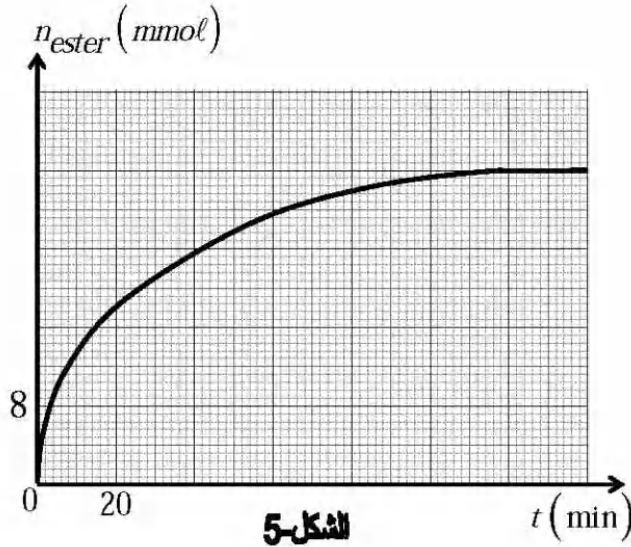


مزجنا عند اللحظة $t = 0$ ، $n_0 = 0,4 \text{ mol}$ من الإيثانول $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ و $m_0 = 38,4 \text{ g}$ من حمض كربوكسيلي $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-COOH}$ و بضع قطرات من حمض الكبريت المركز .

قسمنا المزيج بالتساوي على عشرة أنابيب تسد بإحكام و توضع في حمام مائي درجة حرارته ثابتة $\theta = 60^\circ\text{C}$ (الشكل-4) .

1- اكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحويل الكيميائي الحادث .

- ماهي خصائص هذا التفاعل .



2- قمنا بإجراء تجربة مكنتنا من قياس كمية مادة الأستر المتشكل في كل أنبوب خلال الزمن و رسم المنحنى $n_{ester} = f(t)$ (الشكل-5) .

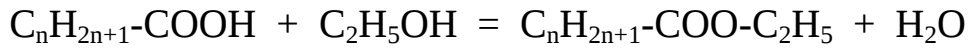
- أعط البروتوكول التجريبي الموافق .
3- أ- علما أن ثابت التوازن لتفاعل الأسترة المدروس هو $K = 4$. حدد كمية مادة الحمض في المزيج الابتدائي .

ب- جد الصيغة المجملية للحمض الكربوكسيلي و استنتج الصيغة نصف المفصلة للأستر و أعط اسمه النظامي .
ج- احسب مردود التفاعل و قارنه بمردود التفاعل لمزيج ابتدائي متساوي المولات ، كيف تفسر ذلك ؟
4- جد التركيب المولي للمزيج التفاعلي في كل أنبوب عند اللحظة $t = 120 \text{ min}$.

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 :



- خصائص التفاعل :

هذا التفاعل هو تفاعل أسترة يتميز بالخواص التالية :
- محدود (غير تام) .
- لآحراري .
- بطيء جدا .

2- البروتوكول التجريبي :

- نعاير في كل لحظة الحمض المتبقي بمحلول أساسي تركيزه المولي معلوم ، و نسجل الحج لازم للتكافؤ في كل مرة .
- نحسب كمية الحمض المتبقي في كل لحظة من خلال علاقة التكافؤ التالية :

$$n(A) = C_b V_{bE}$$

- جدول تقدم التفاعل الحادث :

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

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet n(E) = x \dots\dots\dots (1)$$

$$\bullet n(A) = n_0(A) - x \dots\dots\dots (2)$$

من العلاقتين (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 :

$$n(E) = n_0(A) - C_b V_{bE}$$

- ندون النتائج في جدول ثم نرسم المنحنى البياني $n_E = f(t)$.

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 :

$$K = \frac{x_f \cdot x_f}{(n_0 - x_f)(0,4 - x_f)} = 4$$

نحسب 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 :

$$14n + 46 = 60 \rightarrow n = \frac{60 - 46}{14} = 1$$

ومنه الصيغة الجزيئية المجملة للحمض الكربوكسيلي هي : CH_3COOH

- 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 متفاعل محد :

$$0,4 - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = 0,4 \text{ mol}$$

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 الإيثانول 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 $x_f = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ وكون أن محتوى الأنبوب حصلنا 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 المجملية 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 11.6 g من الأستر و تبقى 114 g من حمض الإيثانويك .

أ- أكتب معادلة التفاعل الحاصل .

ب- أكتب الصيغ الجزيئية نصف المفصلة الممكنة للكحول (B) مع ذكر الاسم و الصنف في كل صيغة .

ج- مثل جدول التقدم لتفاعل الأسترة ثم أوجد التركيب المولي للمزيج الابتدائي و التركيب المولي للمزيج عند حدوث التوازن الكيميائي .

د- احسب مردود التفاعل و استنتج صيغة الكحول الحقيقية .

هـ- أكتب الصيغة الجزيئية نصف المفصلة للأستر (E) .

يعطى :

$$M(O) = 16 \text{ g/mol/L} , M(H) = 1 \text{ g/mol} , M(C) = 12 \text{ g/mol}$$

الأجوبة :

1- الصيغة الجزيئية المجملية لـ B ، C ، E :

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 :

$$M(E) = 12n + 2n + 32 = 14n + 32$$

ومنه :

$$14n + 32 = 116 \rightarrow n = \frac{116 - 32}{14} = 6$$

إذن صيغة الأستر هي : $C_6H_{12}O_2$.الكحول (B) :صيغة الكحول العامة $C_nH_{2n}OH$ أو $C_nH_{2n+2}O$ لذا يكون :

$$\frac{M(B)}{100\%} = \frac{12n}{C\%} = \frac{2n + 2}{H\%} = \frac{16}{O\%} \rightarrow \frac{M(B)}{100\%} = \frac{16}{O\%}$$

$$\frac{M(B)}{100\%} = \frac{16}{21.62\%} \rightarrow M(B) = \frac{16 \cdot 100}{21.62} \approx 74 \text{ g/mol}$$

و من جهة أخرى :

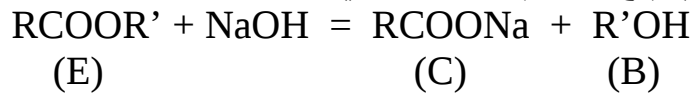
$$M(B) = M(C_nH_{2n+1}OH) = 12n + 2n + 1 + 16 + 1 = 14n + 18$$

ومنه :

$$14n + 18 = 74 \rightarrow n = \frac{74 - 18}{14} = 4$$

إذن الصيغة الجزيئية المجملية للكحول (B) هي : C_4H_9OH .المركب (C) :

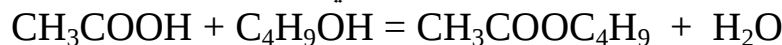
المعادلة العامة للتصبن الصودي (مع الصود) تكون كما يلي :



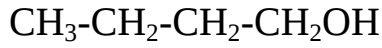
و عليه عدد ذرات الكربون في الأستر (E) مساوية لعدد ذرات الكربون في المركب (C) مضاف إليها عدد ذرات الكربون في الكحول (B) ومنه :

■ عدد ذرات كربون الأستر (E) هو : 6

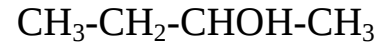
■ عدد ذرات كربون الكحول (B) هو : 4

إذن عدد ذرات كربون (C) هو 2 و كون أن صيغة (C) العامة $RCOONa$ أي $C_nH_{2n+1}Na$ تكون الصيغة الجزيئية للنوع الكيميائي (C) هي : CH_3COONa .2- أ- معادلة التفاعل :اعتمادا على المعادلة العامة للتصبن السابقة يمكن كتابة الصيغة الجزيئية المجملية للأستر (E) كما يلي : $CH_3COOC_4H_9$ ومنه تكون معادلة التصبن على الشكل التالي :

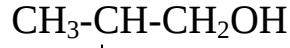
ب- الصيغ الجزيئية نصف المفصلة للكحول (B) :



بوتان-1-ول
(كحول أولي)



بوتان-2-ول
(كحول ثانوي)



1-ميثيل بروبان-1-ول
(كحول أولي)



2-ميثيل بروبان-2-ول
(كحول ثالثي)

ج- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	A	+	B	=	E	+	H ₂ O
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 :

$$\blacksquare n_f(E) = \frac{m_f(E)}{M(E)} \rightarrow M(E) = 116 \text{ g/mol} \quad (\text{اعتمادا على ما سبق})$$

$$n_f(E) = \frac{11.6}{116} = 0.1 \text{ mol}$$

$$\blacksquare n_f(A) = \frac{m_f(A)}{M(A)} \rightarrow M(A) = 12 + 3 + 12 + (2 \cdot 16) + 1 = 60 \text{ g/mol}$$

$$n_f(A) = \frac{114}{60} = 1.9 \text{ mol}$$

من جدول التقدم :

$$\blacksquare n_f(E) = x_f \rightarrow x_f = 0.1 \text{ mol}$$

$$\blacksquare n_f(A) = n_0 - x_f \rightarrow n_0 = n_f(A) + x_f = 1.9 + 0.1 = 2 \text{ mol}$$

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 الحقيقية للكحول :

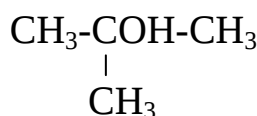
$$r = \frac{x_f}{x_{\max}} \cdot 100$$

من جدول التقدم و بفرض أن التفاعل تام :

$$n_0 - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = n_0 = 2 \text{ mol}$$

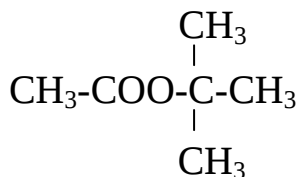
$$r = \frac{0.1}{2} \cdot 100 = 5\%$$

إذن الكحول المستعمل ثالثي صيغته الجزيئية نصف المفصلة كما يلي :



هـ- الصيغة الجزيئية نصف المفصلة للأستر (E) :

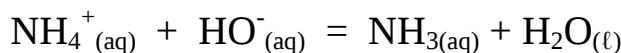
بناءا على صيغة الكحول السابقة تكون صيغة الأستر الناتج عن تفاعل هذا الكحول مع حمض الإيثانويك (A) كما يلي :



التمرين (31) : (بكالوريا 2015 - رياضيات) (التمرين : 028 في بنك التمارين على الموقع) (***)

تستعمل المنتجات الصناعية الأزوتية في المجال الفلاحي لتوفرها على عنصر الأزوت الذي يعد من بين العناصر الضرورية لتخصيب التربة ، يحتوي منتج صناعي على نترات الأمونيوم $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ كثير الذوبان في الماء . تشير لاصقة كيس المنتج الصناعي الأزوتي إلى النسبة المئوية الكتلية لعنصر الأزوت (33%) . القياسات تمت عند الدرجة 25°C .

في اللحظة $t = 0$ نمزج حجما $V_1 = 20 \text{ mL}$ من محلول شوارد الأمونيوم $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ تركيزه المولي $C_1 = 0.15 \text{ mol/L}$ مع حجم $V_2 = 10 \text{ mL}$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم $(\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}))$ تركيزه المولي $C_2 = 0.15 \text{ mol/L}$. قيس pH المزيج التفاعلي فوجد $\text{pH} = 9.2$. نمذج التحول الحادث بالمعادلة الكيميائية التالية :

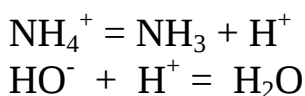


- 1- أ- بين أن التفاعل السابق هو تفاعل حمض-أساس .
- ب- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل . حدد المتفاعل المحد و استنتج قيمة التقدم الأعظمي X_{max} .
- ج- بين أنه عند التوازن : $x_{\text{eq}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
- د- احسب النسبة النهائية τ_f لتقدم التفاعل . ماذا تستنتج ؟
- 2- بهدف التأكد من النسبة المئوية الكتلية لعنصر الأزوت في المنتج الصناعي ، نذيب عينة كتلتها $m = 6 \text{ g}$ منه في حوجة عيارية ، فنحصل على (S_a) حجمه 250 mL . نأخذ حجما $V_a = 10 \text{ mL}$ من المحلول (S_a) و نعايره بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C_b = 0.2 \text{ mol/L}$ ، نصل إلى نقطة التكافؤ عند إضافة الحجم $V_{\text{BE}} = 14 \text{ mL}$.

- أ- احسب التركيز المولي C_a للمحلول (S_a) ، و استنتج كتلة الأزوت في العينة .
- ب- تعرف النسبة المئوية الكتلية لعنصر الأزوت بأنها : النسبة بين كتلة الأزوت في العينة و كتلة العينة .
- ج- احسب النسبة المئوية الكتلية لعنصر الأزوت في العينة . ماذا تستنتج ؟
- تعطى : $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.2$ ، $M(\text{H}) = 1 \text{ g/mol}$ ، $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$ ، $M(\text{N}) = 14 \text{ g/mol}$.

الأجوبة :

- 1- أ- اثبات أن التفاعل هو تفاعل حمض-أساس :
- هذا التفاعل هو تفاعل حمض-أساس لأنه حدث فيه تبادل بروتوني كما يلي :



ب- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{NH}_4^+ + \text{HO}^- = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
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

التقدم 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 الكتلية للأزوت P :

- نحسب أولاً كتلة نترات الأمونيوم NH_4NO_3 النقية المنحلة في المحلول (S_a) و الناتجة عن حل 6 g من العينة التجارية .

$$C_a = \frac{n_0}{V} = \frac{\frac{m(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{M}}{V} = \frac{m(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{M \cdot V} \rightarrow m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = C_a \cdot M \cdot V$$

$$\bullet M = 14 + (4 \cdot 1) + 14 + (3 \cdot 16) = 80 \text{ g/mol}$$

$$\bullet m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0.28 \cdot 80 \cdot 0.25 = 5.6 \text{ g}$$

- نحسب الآن كتلة الأزوت الموجودة في نترات الأمونيوم NH_4NO_3 النقية و التي بدورها الموجودة 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 للأزوت 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 الآن نسبة الأزوت 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 المنتج الصناعي صحيحة .

**** الأستاذ : فرقاني فارس ****
ثانوية مولود قاسم نايت بلقاسم
الخرروب - 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 و للمزيد . أدخل موقع الأستاذ :

www.sites.google.com/site/faresfergani