الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التربية الوطنية

ثانوية مصطفى بن بولعيد مسعد الجلفة **الأستاذ : خرخاش لخضر**

تمارين حول التوازن الكيميائي

تمرين :1

1/ أحسب pH المحاليل ذات التراكيز التالية بشوارد H_3O^+ التالية:

$1,0.10^{-2}$ mol/L ; $5,0.10^{-3}$ mol/L ; $4,3.10^{-3}$ mol/L ; $2,0.10^{-3}$ mol/L

2/ أحسب قيمة التركيز بشوارد H_3O^+ للمحاليل ذات pH : 7,7، 2,2، 3,0، 1,5

تمرين 2:

نعتبر حجما قيمته V = 100,0 mL من محلول تحصلنا عليه بإذابة غاز حمض كلور الهيدروجين في الماء حيث تركيز المحلول هو $C = 1,5.10^{-2}$ mol/L و pH = 1,8 .

1/ أكتب المعادلة الكيميائية للتفاعل حمض-أساس الحادث.

2/ عين التقدم الأعظمي.

3/ عين التقدم النهائي.

4/ أحسب معدل التقدم النهائي. استنتج إذا كان التحول تاما أو محدودا.

5/ أعط قائمة الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول النهائي.

تمرين 3:

نحضر محلولا حجمه V = 250 mL من كلور الأمونيوم NH_4Cl و ذلك بإذابة كتلة من N 4HCl.

نقيس الناقلية G للمحلول بواسطة خلية قياس الناقلية التي يكون ثابت الخلية لها هو k = 1، فنحصل على G = 0,6 mS ، و pH المحلول هو 5,4.

1/ أكتب معادلة تفاعل إذابة كلور الأمونيوم.

2/ أحسب التركيز C لمحلول الناتج.

3/ أكتب معادلة فعل الماء على شوارد الأمونيوم NH_4^+.

4/ أكتب عبارة G بدلالة تراكيز الأفراد ، k و مختلف الناقليات النوعية. عبّر عن G بدلالة C ، σ ، τ.

5/ أحسب τ .

6/ استنتج pK_A الثنائية NH_4^+ / NH_3 .

تمرين 4:

جملة كيميائية حجمها V = 20 mL تتكون ابتدائيا من $2,0.10^{-4}$ mol من شوارد اليود I^- و $5;0.10^{-5}$ mol من شوارد $S_2O_8^{2-}$ ، يحدث لها تحويل بطيء و تام.

$$2I^-(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) \quad I_2(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)$$

1/ أكتب عبارة كسر التفاعل.

2/ عبر عن تراكيز المتفاعلات و النواتج بدلالة التقدم x و و كمياتها الابتدائية. استنتج عبارة Qr بدلالة x.

3/ أحسب $Q_{r,i}$ و $Q_{r,1/2}$ علما أن في زمن نصف التفاعل هو $x_{1/2} = 2,5.10^{-5}$ mol.

تمرين 5:

يتفاعل حمض الميثانويك مع الماء وفق تحول حمض-أساس محدود. نقيس عند التوازن ناقلية حجم V = 100 mL من محلول مائي لحمض الميثانويك تركيزه $C = 2,5.10^{-3}$ mol/L بواسطة خلية قياس الناقلية ثابتها $k = 125\ m^{-1}$ ، فنحصل على G_{eq} = $2,2.10^{-4}$ S .

يعطى: $\lambda_{H_3O^+} = 34,98.10^{-4} S.m^2mol^{-1}$; $\lambda_{HCOO^-} = 54,6.10^{-4}\ S.m^2mol^{-1}$ 1/ ضع جدولا يصف هذا التحول.

2/ عبر عن الناقلية عند التوازن بدلالة x_{eq} و V. استنتج قية x_{eq}.

3/ عبر عن كسر التفاعل عند التوازن بدلالة x_{eq} و V. أحسب قيمته.

تمرين 6:

ليكن التفاعل المنمذج بالمعادلة التالية:

$$Ag(s) + Fe^{3+}(aq) \qquad Ag^{+}(aq) + Fe^{2+}(aq)$$

إن ثابت التوازن لهذا التفاعل هو 3,2 في 298 K.

نمزج $1,0.10^{-2}$ mol من شوارد الحديد الثلاثي، $5,0.10^{-2}$ mol من شوارد الفضة و $2,0.10^{-2}$ mol من شوارد الحديد الثنائي في حجم قدره من الماء أين نغمس سلك من الفضة.

1/في أي اتجاه تتطور الجملة ؟

2/ ضع جدولا لهذا التطور مبرزا فيه التقدم.

3/ عين قيمة التقدم عند التوازن.

4/ حلل الإشارة المتحصل عليها.

5/ أحسب كل تركيز الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول.

تمرين 7:

نعتبر التفاعل بين شاردة الأمونيوم NH_4^+ و شاردة الميثانوات $HCOO^-$.

نضع في حجم 100 mL من الماء، $1,0.10^{-2}$ mol من شوارد NH_4^+ و $5,0.10^{-3}$ mol من شوارد $HCOO^-$ ، و $5,0.10^{-2}$ mol من NH_3 و $1,0.10^{-3}$ mol من HCOOH

1/ أكتب معادلة التفاعل. أحسب ثابت التوازن الموافق.

2/ أحسب كسر التفاعل في الحالة الابتدائية.

3/ عين اتجاه تطور الجملة.

4/ هل معادلة التفاعل الحادث هي التي كتبت في السؤال 1 ؟ اقترح كتابة أخرى لمعادلة التفاعل ، و أحسب ثابت التوازن الموافق.

يعطى:

$$HCOOH(aq)/HCOO- \quad pK_{A_1} = 3,8;$$

$$NH_4^+(aq)/NH_3(aq) \quad pK_{A_2} = 9,2$$

تمرين 8:

نذيب 1,22 g من حمض البنزنويك C_6H_5COOH في محلول حجمه 200 mL و الذي يحتوي على 5.10^{-3} mol من حمض الإيثانويك CH_3COOH و 0,020 mol من شوارد الإيثانوات $\left(CH_3COO^-(aq) + Na^+(aq)\right)$.

1/ أكتب معادلة التفاعل حمض-أساس. أحسب ثابت التوازن .

2/ احسب كسر التفاعل في الحالة الإبتدائية. ما هو اتجاه التطور ؟

3/ ضع جدول لوصف هذا التحول. عبر عن كسر التفاعل عند التوازن بدلالة التقدم عند التوازن.

4/ أحسب التقدم عند التوازن.

5/ عين مختلف التراكيز عند التوازن.

المعطيات:

$CH_3COOH(aq)/CH_3COO^-$ $pK_{A_1} = 4,7$;

$C_6H_5COOH(aq)/C_6H_5COO^-(aq)$ $pK_{A_2} = 4,20$

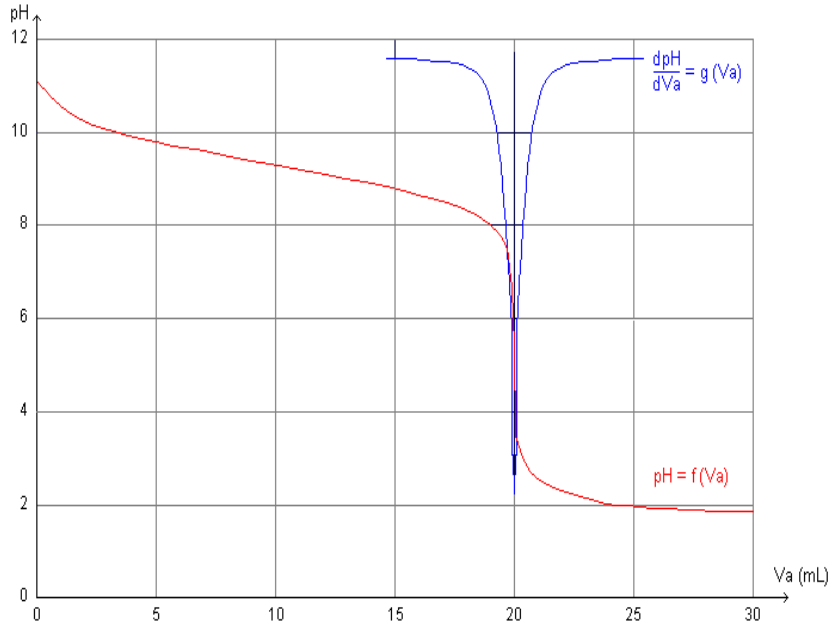
$M_{C_6H_5COOH} = 122\ g.mol^{-1}$

تمرين 9:

معايرة محلول النشادر بمحلول حمض كلور الماء.

نضع في بيشر $V_b = 20$ mL من محلول S للنشادر تركيزه مجهول C_b و بواسطة سحاحة، نضيف تدريجيا محلول لحمض كلور الماء تركيزه $C_a = 0,10$ mol/L . كل التجربة تحقق في 25°C .

بواسطة برنامج نرسم المنحنى $pH = f(V_a)$ و $\frac{dpH}{dV_a} = g(V_a)$



1/ أرسم التجربة.

2/ أكتب معادلة التفاعل.

3/ أحسب الثابت K الموافق لهذا التفاعل.

نعطي في 25°C ، $pKa\ (H_3O^+/H_2O) = 0,0$ و $pKa\ (NH_4^+/NH_3) = 9,9$.

4/عين من المنحنى حجم الحمض المضاف عند التكافؤ. استنتج تركيز C_b لمحلول النشادر.

5/ اشرح لماذا الـ pH أصغر من 7.

6/ ما هو الكاشف الملون المناسب المستعمل.

يعطى مجالات التغير اللوني للكواشف الملونة:

الفينول فتالين: (9,8 ، 8,1)

الهيليانتين: (4,4 ، 3,2)

أحمر الميثيل: (6,2 ، 4,2)

تمرين 10:

الهيليانتين هو كاشف ملون. الشكل حمض HInd(aq) هو أحمر و الشكل أساس $Ind^-(aq)$ هو أصفر.

1/ أكتب معادلة تفاعل الهيليانتين مع الماء. أعط عبارة ثابت الحموضة للثنائية $HInd(aq)/Ind^-(aq)$ و أحسب قيمته عند 25°C.

2/ إن محلولا يأخذ اللون الأحمر عند إضافة بعض قطرات من الهيليانتين إذا كان $[HInd] > 10[Ind^-]$ ، و يأخذ اللون الأصفر إذا كان $[Ind^-] > 10[HInd]$.

أ- عين مجال التغير اللوني للهليانتين.

ب- ما هو لون الهليانتين ؟

جـ- لماذا نضيف فقط بضع قطرات من الكاشف الملون في المحلول ؟

3/ نضيف بضع قطرات من الهيليانتين في محلول حمض كلو الماء تركيزه $[H_3O^+] = 10^{-2}\ mol/L$. ما هو لون الهيليانتين ؟

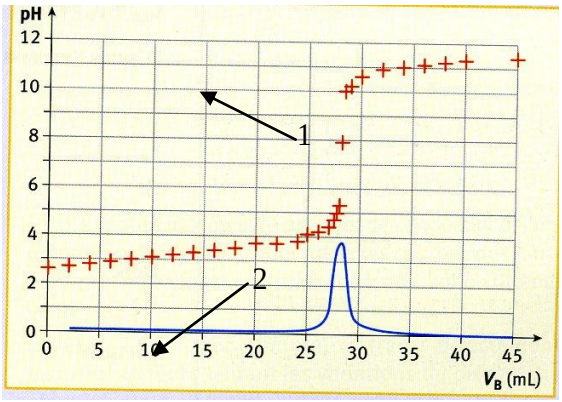
$pK_A\left(HInd(aq)/Ind^-(aq)\right) = 3,8$

تمرين 11:

الأسبرين هو حمض الساليسيليك رمزه AH ، تفاعله مع الماء محدود، و ثابت حموضته هو $pK_A = 3$.

نعاير محلولا من الأسبرين حجمه $V_A = 20\ mL$ و تركيزه c_A بمحلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم تركيزه $c_B = 1,0.10^{-2}\ mol/L$. إنّ منحنى هذه المعايرة الـ pH مترية عند 20°C ممثل في الشكل التالي .

ليكن V_B حجم المحلول المعاير و نمثل كذلك بواسطة الحاسوب و برنامج المشتق $\frac{d(pH)}{dV_B}$.



1/ عين الأفراد المعايَرة و المعايرة.

2/ أكتب معادلة تفاعل المعايرة.

3/ حدّد منحنى المعايرة و عين خصائصه.

4/ حدّد المنحنى $\frac{d(pH)}{dV_B}$ و اذكر لماذا نمثله ؟

5/ أعط إحداثيات نقطة التكافؤ و الطريقة المستعملة لإيجاد .

6/ ما هو الكاشف الملون المناسب.

7/ أحسب التركيز المولي .

8/ بين أنّ التحول المرافق لتفاعل المعايرة هو تام. أحسب معدل التقدم النهائي من أجل $V_B = 25\ mL$.

تمرين 12:

نفرغ في الماء $n_0 = 0,1\ mol$ من حمض البروبانويك النقي صيغته العامة C_2H_6O2 للحصول على حجم قدره $V_0 = 500\ mL$ من محلول S_0.

إنّ هذا المحلول جد مركز، لذلك و لقياس الناقلية، نحضر انطلاقا من المحلول S_0 محلولا آخرا S تركيزه $C = 2,0.10^{-3}\ mol/L$ و حجمه $V = 1L$.

pH و الناقلية النوعية للمحلول S مقاسة في 25°C هي:

$pH = 3,8$; $\sigma = 3,58.10^{-3}\ S.m$

المعطيات: $\lambda_{H_3O^+} = 3,5.10^{-2}\ S.m/mol$; $\lambda_{C_2H_5O^-} = 3,25.10^{-3} S.m/mol$

1/ أعط الصيغة نصف المفصلة لحمض البروبانويك.

2/ إذا علمت أنّ المحلول التجاري المستعمل لتحضير المحلول يحمل العلامات $p = 99\%; d = 0,99; M = 74\ g/mol$ ، أحسب الحجم الموافق لكمية المادة n_0. أحسب التركيز c_0 للمحلول S_0.

3- أكتب معادلة التفاعل الكيميائي الحادث بين حمض البروبانويك و الماء.

4- ضع جدولا يصف تطور تحول $2.10^{-3}\ mol$ من حمض البروبانويك في حجم من الماء حيث نحصل على حجم $V = 1\ L$ من المحلول S.

نضع x_f = التقدم عند التوازن. أعط قيمة التقدم النهائي x_{max}.

5-بين أنّ. $x_f = [H_3O^+]_{éq} . V$

6- باستعمال قيمة pH، أحسب x_f ثم معدّل التقدم النهائي. ماذا تستنتج ؟

7- أوجد العلاقة بين الناقلية σ للمحلول، و الناقليات المولية الشاردية $\lambda_{H_3O^+}$ و $\lambda_{C_3H_5O_2^-}$ ، الحجم V و التقدم x_f عند التوازن.

8- باستعمال قياس الناقلية، أحسب x_f ثمّ معدّل التقدم النهائي. ماذا تستنتج ؟

9- أعط قائمة الأفراد الكيميائية في الحالة النهائية.

أجوبة التمارين

حل التمرين :1

1/ نعلم أنّ $pH = -\log\left[H_3O^+\right]$

نسجل النتائج في الجدول التالي:

pH	2,0	2,3	2,4	7,7

2/ لدينا $\left[H_3O^+\right] = 10^{-pH}$

pH	1,5	3,0	2,2	7,7
$[H_3O^+](mol/L$	$3,2.10^{-2}$	$1,0.10^{-3}$	$6,3.10^{-3}$	$2,0.10^{-8}$

حل التمرين :2

1/ المعادلة:

$$HCl(g) + H_2O(l) \qquad Cl^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

2/ إنّ المتفاعل المحد هو HCl و الماء هو المذيب.

$$x_{max} = n_i(HCl) = C.V$$

$$x_{max} = 1,5.10^{-2} \times 100.10^{-3} = 1,5.10^{-3}\ mol$$

3/
$$\left[H_3O^+\right]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$x_f = \left[H_3O^+\right]_f.V$$

مع $\left[H_3O^+\right] = 10^{-pH} = 10^{-1,8} mol/L$ أي $x_f = 1,6.10^{-3}\ mol$

4/
$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = 1,07$$

نلاحظ أنّ $\tau \approx 1$ هذا يعني أنّ التحول تاما.

5/ الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول هي :

$$Cl^-(aq) \ ; \ H_3O^+(aq) \ ; \ H_2O(l)$$

حل التمرين :3

1/
$$NH_4Cl \xrightarrow{H_2O} NH_4^+ + Cl^-$$

2/
$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,535}{53,3} = 10^{-2}\ mol$$

$$C = \frac{n}{V} = \frac{10^{-2}}{0,25} = 0,04\ mol/L$$

$NH_4^+ + H_2O \quad NH_3 + H_3O^+$ /3

$$G = k\left(\lambda_{H_3O^+}\left[H_3O^+\right] + \lambda_{NH_4^+}\left[NH_4^+\right] + \lambda_{Cl^-}\left[Cl^-\right]\right)$$ /4

حيث: $\left[H_3O^+\right] = \tau.C\ ;\ \left[NH_4^+\right] = (1-\tau).C\ ;\ \left[Cl^-\right] = C$

$$G = k\left(\lambda_{H_3O^+}.\tau C + \lambda_{NH_4^+}(1-\tau)C + \lambda_{Cl^-}C\right)$$

$$\frac{G}{k} = \tau\left(\lambda_{H_3O^+}C + \lambda_{NH_4^+}C + \lambda_{NH_4^+}.C + \lambda_{Cl^-}C\right)$$

$$\tau = \frac{\frac{G}{k} - C\left(\lambda_{NH_4^+} + \lambda_{Cl^-}\right)}{C\left(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{NH_4^+}\right)}$$ /5

$$\tau = 7,2.10^{-4}$$

$$pH = pK_A + \log\frac{[NH_3]}{\left[NH_4^+\right]} = pK_A + \log\frac{\tau.C}{(1-\tau).C}$$ /6

$$pK_A = pH - \log\left(\frac{\tau}{1-\tau}\right) = 8,5$$

حل التمرين :4

$$Q_r = \frac{[I_2]\left[SO_4^{2-}\right]^2}{\left[I^-\right]^2.\left[S_2O_8^{2-}\right]}$$ /1

/2

		$2I^-(aq)+$	$S_2O8(aq)$		$I_2(aq)$	$2SO_4^{2-}(aq)$
الحالة الابتدائية	التقدم: x=0	n_1	n_2		0	0
الحالة النهائية	x	n_1-2x	n_2-x		x	2x

$$\left[S_2O_8\right] = \frac{n_2 - x}{V}\ ;\ \left[I^-\right] = \frac{n_1 - 2x}{V}\ ;\ \left[SO_4^{2-}\right] = \frac{2x}{V}\ ;\ [I_2] = \frac{x}{V}$$

3/ عند الحالة الابتدائية ، يكون $x = 0$ إذن $Q_{r,i} = 0$.

$$Q_r = \frac{x \times 4x}{(n_1 - 2x)^2 (n_2 - x)} = \frac{4x^3}{(n_1 - 2x)^2 (n_2 - x)}$$

$$Q_{r_{1/2}} = \frac{4 \times 2{,}5.10^{-5}}{\left(2.10^{-4} - 2 \times 2{,}5.10^{-5}\right)^2 \left(5.10^{-5} - 2{,}5.10^{-5}\right)} = 0{,}11$$

حل التمرين :5

/1

المعادلة		$HCOOH$	$+H_2O$		$HCOO^-$	$+H_3O^+$
ح.اتدائية	$x=0$	$C.V$	بزيادة		0	0
ح.نهائية	x_{eq}	$C.V-x_{eq}$	بزيادة		x_{eq}	x_{eq}

2/ لدينا : $G_{eq} = \frac{\sigma_{eq}}{k}$

حيث: $\sigma_{eq} = \lambda_{HCOO^-} . [HCOO^-]_{eq} + \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+]_{eq}$

$$G = \frac{1}{k}\left(\lambda_{HCOO^-} . [HCOO^-]_{eq} + \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+]_{eq}\right)$$

نلاحظ من الجدول أنّ: $\frac{x_{eq}}{V} = [H_3O^+] = [HCOO^-]$

إذن : $G_{eq} = \frac{1}{kV}\left(\lambda_{HCOO^-} + \lambda_{H_3O^+}\right).x_{eq}$

مع تحويل الحجم إلى m^3 ، نجد: $x_{eq} = 6{,}8.10^{-5}\ mol$

$$Q_{r_{eq}} = \frac{[HCOO^-]_{eq} . [H_3O^+]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}}$$

/3
$$Q_{r_{eq}} = \frac{x_{eq}^{\ 2}}{(CV - x_{eq})V}$$

$$Q_{r_{eq}} = 2{,}5.10^{-4}$$

حل التمرين :6

1/ نحسب كسر التفاعل:

$$Q_i = \frac{[Ag^+]_i . [Fe^{2+}]_i}{[Fe^{3+}]_i}$$

لدينا: $[X] = \frac{n(X)}{V}$ ، إذن

$[Fe^{3+}]_i = 2{,}0.10^{-2}$ **mol/L** ، $[Fe^{2+}]_i = 4{,}0.10^{-2}$ **mol/L** ، $[Ag^+]_i = \frac{5{,}0.10^{-2}}{0{,}5} = 0{,}10\ mol/L$

نجد $Q_i = 0,20$

نلاحظ أن $Q_i < K$ أي أنّ الجملة تتطور في الاتجاه المباشر أي من اليسار إلى اليمين.

/2

المعادلة		$Ag(s) +$	$Fe^{3+}(aq)$	$Ag^{+}(aq) +$	$Fe^{2+}(aq)$
حالة الجملة	التقدم		(mol)	المادة	كمية
الحالة الابتدائية	0	زيادة	1.10^{-2}	5.10^{-2}	2.10^{-2}
خلال التحول	x	زيادة	$1.10^{-2} - x$	$5.10^{-2} + x$	$2.10^{-2} + x$
الحالة النهائية	x_{eq}	زيادة	$1.10^{-2} - x_{eq}$	$5.10^{-2} + x_{eq}$	$2.10^{-2} + x_{eq}$

3/عند التوازن :

$$Q_{eq} = K = \frac{[Ag^+]_{eq}.[Fe^{2+}]_{eq}}{[Fe^{3+}]_{eq}} = \frac{\frac{(5.10^{-2} + x_{eq})}{V}.\frac{(2.10^{-2} + x_{eq})}{V}}{\frac{1.10^{-2} - x_{eq}}{V}}$$

$$x_{eq}^2 + 5.10^{-2}.x_{eq} + 2.10^{-2}.x_{eq} + 1.10^{-3} = 1.10^{-2} K.V - K.V.x_{eq}$$

$$x_{eq}^2 + 1,67.x_{eq} - 1,5.10^{-2} = 0$$

بعد حل المعادلة ، نجد:

$x_{eq1} = 8,9.10^{-3}$ **mol**

$x_{eq2} = -1,7$ **mol** و هو حل مرفوض.

4/ تحصلنا على $x_{eq} > 0$ أي أنّ التحول حقيقة يتطور في الاتجاه المباشر.

5/ نعوض قيم x_{eq}

عند التوازن:

$$[Ag^+]_{eq} = 0,12 \text{ mol / L}$$
$$[Fe^{2+}]_{eq} = 5,8.10^{-2} \text{ mol / L}$$
$$[Fe^{3+}]_{eq} = 2,2.10^{-3} \text{ mol / L}$$

حل التمرين :7

1/ $NH_4^+(aq) + HCOO^-(aq) \quad NH_3(aq) + HCOOH(aq)$

بما أنّ التفاعل هو تفاعل حمض-أساس، فإنّ :

$$K = \frac{K_{A_2}}{K_{A_1}} = \frac{10^{-pK_{A_2}}}{10^{-pK_{A_1}}} = \frac{10^{-9,2}}{10^{-3,8}} = 3,98.10^{-6}$$

2/ $$Q_i = \frac{[NH_3]_i.[HCOOH]_i}{[NH_4^+]_i.[HCOO^-]_i} = 1$$

3/ نلاحظ أنّ $Q < K$ تتطور الجملة في الاتجاه غير المباشر.

4/ المعادلة ليست التي كتبت في 1/ بل هي:

$$NH_3(aq) + HCOOH(aq) \qquad NH_4^+(aq) + HCOO^-(aq)$$

يصبح ثابت التوازن : $K' = \frac{1}{K} = 2{,}5.10^5$

حل التمرين :8

1/ $C_6H_5COOH(aq) + CH_3COO^-(aq) \qquad C_6H_5COO^-(aq) + CH_3COOH(aq)$ $K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 0{,}32$

2/ كسر التفاعل:

$$Q_i = \frac{[C_6H_5COO^-]_i.[CH_3COOH]_i}{[C_6H_5COOH]_i.[CH_3COO^-]_i}$$

$Q_i = 0$ يعني أنّ التفاعل يتطور في الاتجاه المباشر.

3/

المعادلة		$C_6H_5COOH(aq)$	$CH_3COO(aq)$	$C_6H_5COO(aq)$	$+CH_3COOH(aq)$
حالة الجملة	التقدم (mol)	كميات المادة (mol)			
حالة إبتدائية	0	1.10^{-2}	2.10^{-2}	0	5.10^{-3}
خلال التحول	x	$1.10^{-2} - x$	$2.10^{-2} - x$	x	$5.10^{-3} + x$
ح.نهائية	x_f	$1.10^{-2} - x_f$	$2.10^{-2} - x_f$	x_f	$5.10^{-3} + x_f$

$$Q_{eq} = \frac{x_f.(5.10^{-3} + x_f)}{(1.10^{-2} - x_f)(2.10^{-2} - x_f)}$$

4/ نجد: $x_f = 7{,}6.10^{-3}\,mol$

5/

$$[C_6H_5COO^-]_{eq} = 3{,}8.10^{-2}\,mol/L$$

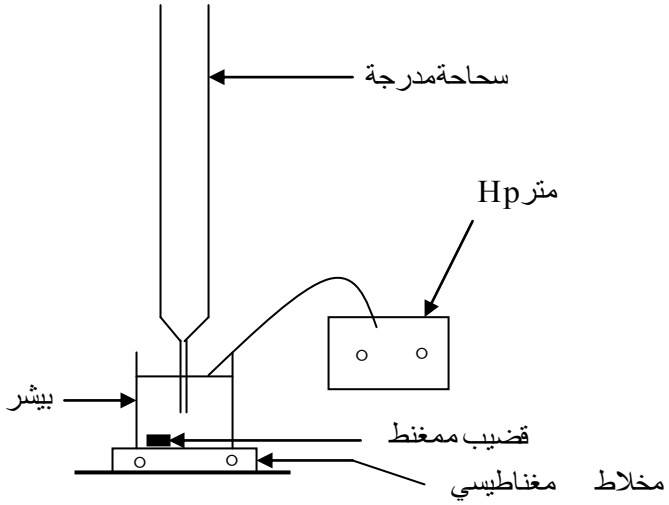
$$[CH_3COOH]_{eq} = 6{,}3.10^{-2}\,mol/L$$

$$[C_6H_5COO^-]_{eq} = 1{,}2.10^{-2}\,mol/L$$

$$[CH_3COO^-]_{eq} = 6{,}2.10^{-2}\,mol/L$$

حل التمرين :9

1/ الرسم:



2/ معادلة التفاعل:

إن حمض كلور الهيدروجين يعطي شوارد H_3O^+ و شوارد Cl^- غير الفعالة.

$$H_3O^+ = H_2O + H^+$$

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$

معادلة التفاعل هي مجموع المعادلتين:

$$(1) \ldots \quad H_3O^+(aq) + NH_3(aq) = H_2O + NH_4^+(aq)$$

3/ الثابت :

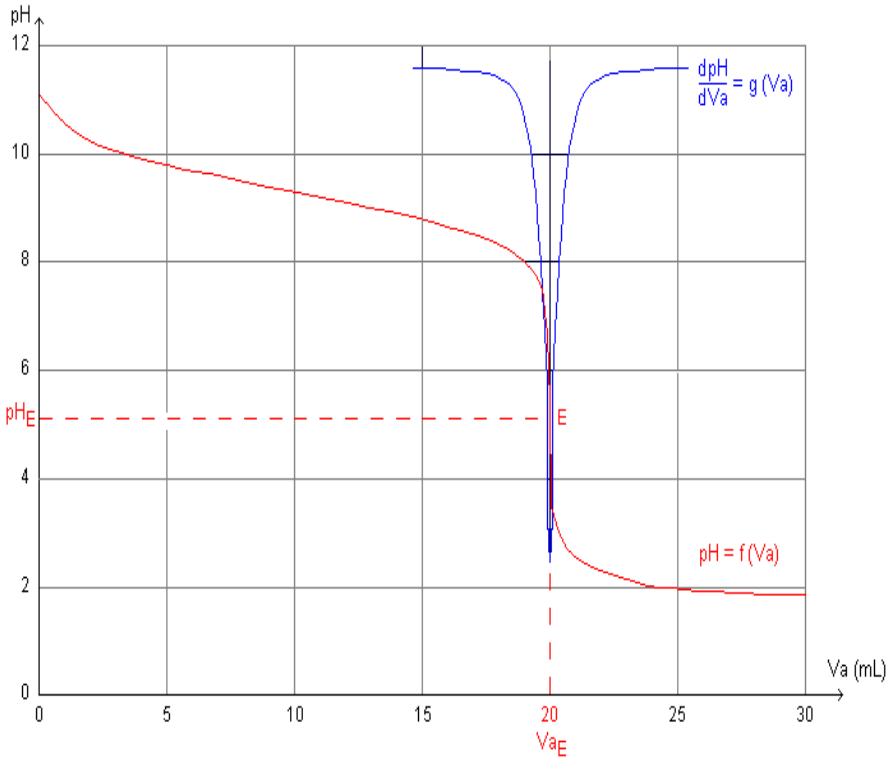
$$K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}}$$

$$K_{A_2} = 10^{-9,2} \quad \text{و} \quad K_{A_1} = 10^{-0} = 1$$

4/ حجم الحمض المضاف عند التكافؤ:

في هذه الحالة نقرأ من المنحنى: عند التطافؤ:

$$Va_{eq} = 20\ mL \quad \text{و} \quad pH_{eq} = 5,1$$



عند التكافؤ إن المتفاعلات تدخل بالنسب الستكيومترية لتفاعل المعايرة، فكلاهما يتفاعل كليا.

عند التكافؤ:

$N_{éq}$(حمض مضاف) = N_{init} (النشادر)

$$C_a.V_{aE} = C_b.V_b$$

$$C_b = \frac{C_a.V_a}{V_b}$$

$$C_b = \frac{0,10 \times 0,020}{0,020} = 0,10 mol/L$$

ملاحظة:

نستطيع أن نجد نفس النتيجة من خلال جدول التقدم للتفاعل عند التكافؤ.

المعادلة		$H_3O^+(aq)$ +	$NH_3(aq)$	$H_2O(l)$ +	$NH_4^+(aq)$
حالة ابتدائية (mol)	التقدم: 0	$N_a=C_a.V_{aE}$	$N_b=C_b.V_b$	0	0
حالة وسطى (mol)	التقدم: x	$C_a.V_{aE}-x$	$C_b.V_b-x$	x	x
حالة نهائية (mol)	التقدم: x_E	0	0	x_E	x_E

نلاحظ أن :

$C_a.V_{aE} - x = 0$ و $C_b.V_b - x = 0$ يعني: $C_a.V_{aE} = C_b.V_b$

5/ الشرح:

إن المعادلة (1) تبين أنه عند التكافؤ نجد في المحلول نوعين من الشوارد الأغلبية: شوارد الكلور Cl^- غير الفعالة و شوارد الأمونيوم NH_4^+ (حمض)، إذن عند التكافؤ يكون الـ pH أصغر من 7.

6/ الكاشف الملون المناسب:

$pH_{eq} = 5,1$

الكاشف المناسب هو أحمر الميثيل حيث 5,1 تنتمي لمجال التغير اللوني له [6,2 ، 4,2]

حل التمرين :10

1/ $HInd(aq) + H_2O = Ind^-(aq) + H_3O^+(aq)$

$$K_A = \frac{[Ind^-]_{eq}.[H_3O^+]_{eq}}{[HInd]_{eq}}$$

$$K_A = 10^{-pK_A}$$

$$K_A = 10^{-3,8} = 1,6.10^{-4}$$

2/ أ- $[HInd]_{eq} > 10[Ind^-]_{eq}$ أي $\frac{[Ind^-]_{eq}}{[HInd]_{eq}} < \frac{1}{10}$

$$\log \frac{[Ind^-]_{eq}}{[HInd]_{eq}} < \log 10^-$$

$$\log \frac{[Ind^-]_{eq}}{[HInd]_{eq}} < -1$$

لدينا :

$$pH = pK_A + \log \frac{[Ind^-]_{eq}}{[HInd]_{eq}}$$

$$pH - pK_A = \log \frac{[Ind^-]_{eq}}{[HInd]_{eq}}$$

إذن: $pH - pK_A < -1$ ومنه $pH < pK_A - 1$ ونجد : $pH < 2,8$

إذا كان: $[Ind^-] > 10[HInd]$ أي $\frac{[Ind^-]_{eq}}{[HInd]_{eq}} > 10$

$$\log \frac{[Ind^-]_{eq}}{[HInd]_{eq}} > \log 10$$
$$\log \frac{[Ind^-]_{eq}}{[HInd]_{eq}} > 1$$
$$pH - pK_A > 1$$
$$pH > pK_A + 1$$

نجد: $pH > 4,8$

نستنتج مجال التغير اللوني للهيليانتين: 4,8 – 2,8

ت- نلاحظ اللون الحساس لكاشف عندما الشكلان حمض و أساس موجودان في المحلول.

ث- في هذه الحالة تركيب اللونين: أصفر + أحمر = برتقالي.

ج- إن الكاشف له خصائص حمض-أساس، فعندما نضيف كمية كبيرة فإنّ pH المحلول يتغير.

3/ نحسب الـ

$$pH = -\log[H_3O^+] = 2$$

نلاحظ أنّ pH < 2,8 :فإنّ الهيليانتين تأخذ اللون الأحمر.

حل التمرين :11

1/ المتفاعل المعايَر هو الأسبرين، و المتفاعل المعاير هو شاردة الهيدروكسيد.

2/ المعادلة:

بما أنّ التفاعل محدود، فإنّ

$$AH(aq) + OH^-(aq) = A^-(aq) + H_2O(l)$$

3/ المنحنى $pH = f(V_B)$ هو المنحنى (1)، حيث أنه يتكون من ثلاث مناطق:

- المنطقة 1: يتغير قليلا.
- المنطقة 2: يتغير بسرعة و هي المنطقة الي تحتوي على نقطة التكافؤ.
- المنطقة 3: يستقر.

4/ المحنى $\frac{d(pH)}{dV_B}$ هو (2) و نمثله لتعيين حجم محلول الصود عند التكافؤ و الذي يمثل القيمة الأعظمية لهذا المنحنى.

5/ نجد $V_{eq} = 28,3\ mL$.

6/ نبحث عن pH التكافؤ، فباستعمال طريقة المماسات المتوازية، نجد pH = 7,4.

الكاشف الملون المستعمل هو أزرق البروموتيمول لأن pH ينتمي إلى مجال التغير اللوني له [7,6 ، 6,0].

7/ عند التكافؤ يتغير المتفاعل المحد و كميات المادّة للمتفاعلات تصبح منعدمة.

بالنسبة للأساس:

$$n(OH^-) - x_{eq} = 0$$
$$x_{eq} = n(OH^-) = c_B.V_{eq}$$

بالنسبة للحمض:

$$n_i(AH) - x_{eq} = 0$$
$$n_i(AH) = x_{eq} = c_A.V_A$$

نستنتج:

$$c_A.V_A = c_B.V_{eq}$$
$$c_A = \frac{c_B.V_{eq}}{V_A}$$
$$c_A = 1{,}4.10^{-2}\ mol/L$$

8/ إن $V_B < V_{eq}$ أي أنّ المتفاعل المحد هو المتفاعل المعاير و هو OH^- .

نلاحظ من المنحنى (1) أنّه من أجل $V_B = 25\ mL$ فإنّ $pH = 4$.

نحسب التقدم الأعظمي:

$$x_{max} = c_B.V_B$$
$$x_{max} = 2{,}5.10^{-4}\ mol$$

لدينا :

$$pH = pK_A + \log\frac{[A^-]}{[AH]}$$
$$\frac{[A^-]}{[AH]} = 10^{pH-pK_A}$$

لكن:

$$[A^-] = \frac{x_{eq}}{V_A + V_B} \quad ; \quad [AH] = \frac{c_A.V_A - x_{eq}}{V_A + V_B}$$

و منه : $\frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{x_{eq}}{c_A.V_A - x_{eq}}$ **و نجد :**

$$10^{pH-pK_A} = \frac{x_{eq}}{C_A.V_A - x_{eq}}$$

$$x_{eq} = \frac{c_A.V_A.10^{pH-pK_A}}{\left(1+10^{pH-pK_A}\right)}$$
$$x_{eq} = 2{,}5.10^{-4}\ mol$$

و نعلم أنّ $\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}}$

نجد $\tau = 1$ أي التفاعل تام.

حل التمرين :12

1- الصيغة نصف المفصلة:

$$CH_3 - CH_2 - C(=O) - OH$$

2- الحجم:

إنّ كتلة الحمض النقي المتواجدة في حجم v هي:

$$m = p.d.\rho_{eau}.v$$

أي: $v = \dfrac{m}{p.d.\rho_{eau}}$ ... (1)

و نعلم أنّ: $n = \dfrac{m}{M}$ أي $m = n.M$ ... (2)

نعوض (2) في (1)، نجد:

$$v = \frac{n.M}{p.d.\rho_{eau}}$$

ت ع:

$$v = \frac{0,1 \times 74}{0,99.0,99.1} = 7,55\,mL$$

$$v = 7,5\,mL$$

حساب التركيز:

$$c_0 = \frac{n_0}{V_0}$$

$$c_0 = \frac{0,1}{0,5} = 0,2\ mol/L$$

$$c_0 = 0,2\ mol/L$$

3- معادلة التفاعل:

$$CH_3 - CH_2 - COOH(aq) = CH_3 - CH_2 - COO^-(aq) + H^+$$
$$H_2O(\ell) + H^+ = H_3O^+(aq)$$

$$CH_3 - CH_2 - COOH(aq) + H_2O(\ell) = CH_3 - CH_2 - COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

4- الجدول:

المعادلة		$C_3H_6O_2(aq)+H_2O(\ell) = C_3H_5O_2^-(aq)+H_3O^+(aq)$			
حالة الجملة	التقدم (mol)	كميات المادة (mol)			
ح.إبتدائية	x=0	n_i	بزيادة	0	0
ح.نهائية	x_f	$n_i - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

من الجدول، نلاحظ أنّ

$$x_{max} = n_i(C_3H_6O_2)$$

إذن : $x_{max} = 2.10^{-3}\ mol$

5- البرهان أنّ $x_f = [H_3O^+]_{éq} . V$ **:**

من الجدول، نلاحظ أنّ $n_f(H_3O^+) = x_f$

و نعلم أنّ $[H_3O^+]_f = \frac{n_f(H_3O^+)}{V}$

إذن: $x_f = [H_3O^+]_f . V$

6- نعلم أنّ $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ **أي** $[H_3O^+]_f = 10^{-3,8} = 1,6.10^{-4}\ mol/L$

و لدينا : $x_f = [H_3O^+]_f . V$

$$x_f = 1,6.10^{-4} \times 1 = 1,6.10^{-4}\ mol$$

$$x_f = 1,6 . 10^{-4}\ mol/L$$

لدينا $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$

$$\tau = \frac{1,6.10^{-4}}{2.10^{-3}} = 8.10^{-2}$$

$$\tau = 8.10^{-2}$$

إنّ $\tau < 1$ **هذا يعني أنّ التحول محدود.**

7- العلاقة:

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+}.\left[H_3O^+\right] + \lambda_{C_3H_5O_2^-}.\left[C_3H_5O_2^-\right]$$

عند الحالة النهائية، لدينا و من الجدول:

$$\left[C_3H_5O_2^-\right] = \left[H_3O^+\right] = \frac{x_f}{V}$$

$$\sigma = \left(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_3H_5O_2^-}\right)\frac{x_f}{V}$$

إذن:

$$x_f = \frac{\sigma . V}{\left(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_3H_5O_2^-}\right)}$$

8- حساب x_f :

$$x_f = \frac{3{,}58.10^{-3} \times 10^{-3}}{\left(3{,}5.10^{-2} + 3{,}58.10^{-3}\right)} = 9{,}3.10^{-5} \text{ mol}$$

$$x_f = 9{,}3.10^{-5} \text{ mol}$$

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

$$\tau = \frac{9{,}3.10^{-5}}{2.10^{-3}} 4{,}65.10^{-2}$$

$$\tau = 4{,}65.10^{-2}$$

إنّ النتائج تؤكد جواب السؤال .6

9- الأفراد الكيميائية المتواجدة في الحالة النهائية هي:

$$C_3H_6O_2(aq) \ ; \ H_2O \ ; \ C_3H_5O_2^-(aq) \ ; \ H_3O^+(aq)$$

تمارين غير محلولة

تمرين 1:

من أجل كل معادلة من المعادلات التالية، تعرف على تفاعل حمض – أساس أو أكسدة إرجاعية، و اكتب العبارة الحرفية لكسر التفاعل.

1. $HClO(aq) + H_2O(\ell) = H_3O^+(aq) + ClO^-(aq)$
2. $HNO_2(aq) + H_2O(\ell) = H_3O^+(aq) + NO_0^-(aq)$
3. $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) = Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$
4. $2\,S_2O_3^{2-}(aq) + I_3^-(aq) = S_4O_6^{2-}(aq) + 3I^-(aq)$
5. $Ni^{2+}(aq) + Fe(s) = Ni(s) + Fe^{2+}(aq)$

تمرين 2:

إنّ صيغة حمض البنزنويك هي $C_6H_5COOH(aq)$ و هو يتفاعل مع الماء حسب تحول حمض – أساس محدود. نقيس عند التوازن ناقلية حجم $V = 100\ mL$ من محلول مائي لحمض البنزنويك تركيزه $c = 10^{-3}\ mol/L$ بواسطة خلية الناقلية ثابتها $G_{eq} = 9{,}7.10^{-5} S\ ,\ k = 100\ m^{-1}$

1- ضع جدول يصف هذا التحول.

2- عبر عن الناقلية عند التوازن بدلالة الناقليةت المولية الشاردية و تراكيز الأفراد الكيميائية في المحلول، ثم بدلالة $x_{éq}$ و حجم المحلول. استنتج قيمة $x_é$.

3- أعط عبارة كسر التفاعل عند التوازن بدلالة تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول عند التوازن، ثمّ بدلالة $x_é$ و V.

4- أحسب قيمة $Q_{r,éq}$.

المعطيات: الناقليات المولية الشاردية:

$$\lambda_{H_3O^+} = 349{,}8.10^{-4}\ S.m^2/mol$$

$$\lambda_{C_6H_5COO^-} = 32{,}3.10^{-4}\ S.m^2/mol$$

تمرين 3:

نذيب $n_i = 0{,}1\ mol$ من كلور الهيدروجين الغازي بحيث نحصل على حجم قدره $V = 10\ L$ من المحلول الحمضي.

إنّ الذوبان يكون كليا.

1- ضع جدولا يصف ذوبان حمض كلور الهيدروجين في الماء.

2- أعط التراكيز المولية للشوارد المتواجدة في المحلول.

3- عبّر عن الناقلية بدلالة الناقليات المولية الشاردية و التراكيز المولية الشاردية.

4- بين أنّ يجب أن يقدر بـ mol/m^3 في عبارة الناقلية.

المعطيات: الناقليات المولية الشاردية:

$$\lambda_{H_3O^+} = 350.10^{-4}\ S.m^2/mol$$

$$\lambda_{Cl^-} = 76{,}3.10^{-4}\ S.m^2/mol$$

تمرين 4:

إنّ ماء البحر ليس نقيا ، لأنّها تحتوي على العديد من الفراد الكيميائية المذابة فيها. إنّ pH ماء البحر هو 8,2 في 25°C.

1- ما هي طبيعة ماء البحر (معتدل ، حمضي ، أساسي) ؟

2- أحسب تركيز شوارد الهيدرونيوم عند التوازن.

3- أكتب المعادلة الكيميائية للتشرد الذاتي للماء و أعط عبارة الجداش الشاردي للماء.

4- استنتج تركيز شوارد الهيدروكسيد عند التوازن.

تمرين 5:

إنّ الأسبرين هو حمض كربوكسيلي يتفاعل بطريقة محدودة مع الماء، سنرمز له بـ $R-COOH$.

عندما نذيب قرص (un comprimé) من 500 mg في من الماء، يكون التركيز $c = 1{,}9.10^{-2}\ mol/L$ و pH المحلول هو 2,6.

1- أعط عبارة ثابت الحموضة لثنائية الأسبرين.

2-أحسب التقدم عند التوازن.

3- استنتج تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول عند التوازن.

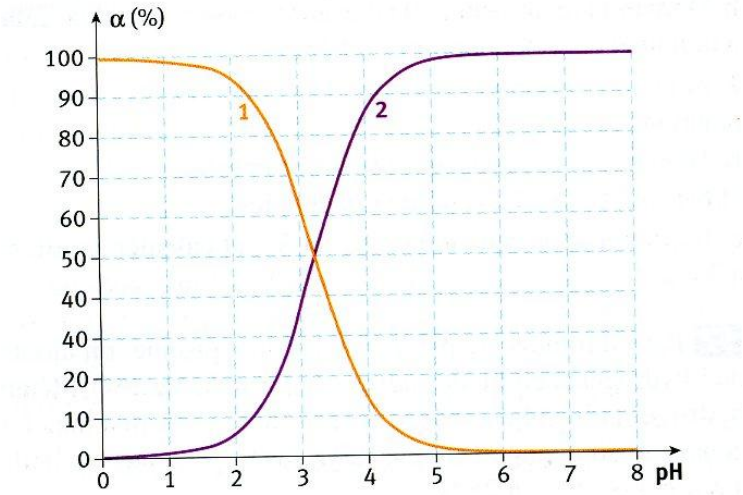
4- أحسب K_A و pK_A الثنائية أساس/حمض للأسبرين.

تمرين 6:

إنّ pK_A الثنائية $HF(aq)/F^-(aq)$ يساوي 3,2 في 25°C

1- على محور أفقي مدرج بوحدة الـ pH ، ضع مجالات تغلب الأفراد حمض أو أساس للثنائية $HF(aq)/F^-(aq)$.

2- إنّ المخطط التالي يمثل النسب المئوية للأفراد حمض و أساس لهذه الثنائية بدلالة الـ pH . تعرف على المنحنيين 1 و 2.



3- ماهو توزيع الأفراد $HF(aq)$ و $F^-(aq)$ عند pH = 2 و عند pH = 5.

4- كيف نستطيع أن نجد بواسطة هذا المخطط، ثابت الحموضة K_A للثنائية المدروسة.

مع تحيات الأستاذ خرخاش لخضر

***** ناصر معمري *****

www.bac2015-alg.blogspot.com