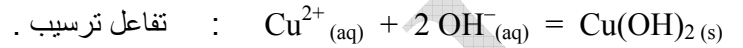


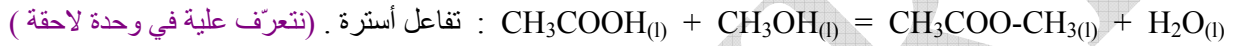
الجزء الأول

التمرين 01

التفاعل حمض – أساس هو التفاعل الذي يتم فيه انتقال البروتونات H^+ بين الحمض والأساس .



حمض الإيثانويك إلى الميثان أمين .
 $CH_3NH_{2(aq)} + CH_3COOH_{(aq)} = CH_3NH_3^{+}_{(aq)} + CH_3COO^{-}_{(aq)}$: تفاعل حمض – أساس لأنه حدث انتقال بروتون H^+ من



$HCl_{(g)} + NH_{3(g)} = NH_4Cl_{(s)}$ (نحصل في هذا التفاعل على كلور الأمونيوم صلب وليس محلولاً لأن HCl و NH_3 غازان) : تفاعل حمض – أساس لأنه حدث انتقال بروتون H^+ من غاز كلور الهيدروجين إلى غاز النشادر .

$C_6H_5COOH_{(l)} + H_2O_{(l)} = C_6H_5COO^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$: تفاعل حمض أساس لأنه حدث انتقال بروتون H^+ من حمض البنزين إلى الماء .

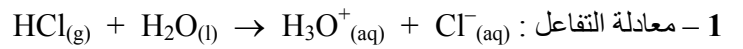
التمرين 02

1 – بتطبيق العلاقة $pH = -\log [H_3O^+]$ أو العلاقة العكسية لها $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ نملأ الجدول :

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

2 – عندما يتناقص $[H_3O^+]$ يزداد الـ pH ، وذلك حسب التناسب العكسي بينهما في العلاقة $[H_3O^+] = 10^{-pH}$.
 نتحقق من ذلك مثلاً في الخانتين الأولى والثانية في الجدول .

التمرين 03



$$pH = -\log [H_3O^+] \quad \text{2 – (1)}$$

بما أن حمض كلور الهيدروجين ينتشر كلياً في الماء ، فإن $[H_3O^+] = [HCl]$

$$[H_3O^+] = \frac{n(H_3O^+)}{V} = \frac{0,1}{1} = 0,1 \text{ mol/L} \quad \text{تركيز شوارد الهيدرونيوم في المحلول :}$$

$$pH = -\log 0,1 = 1 \quad \text{بالتعويض في العلاقة (1) :}$$

ملاحظة : التركيز $[H_3O^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ يفوق حدود مجال تطبيق العلاقة $pH = -\log [H_3O^+]$. لكن تماشياً مع معطيات التمارين نعتبر الخطأ مهماً ونواصل حلول التمارين الأخرى على أساس أن المحاليل ممددة إذا كانت تراكيز الأفراد الكيميائية في المحلول لا تتعدى القيمة $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ، وهذا ما تفعله يوم الامتحان ، احسب pH بأية قيمة لتركيز H_3O^+ تعطى لك .

إليك هذا المثال :

محلول مائي لكلور الصوديوم ، حللنا فيه غاز كلور الهيدروجين ، بحيث كان التركيز المولي لكلور الصوديوم $0,1 \text{ mol/L}$ ، أما التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم هو 10^{-2} mol/L .

لو حسبنا قيمة pH بالعلاقة $pH = -\text{Log}[H_3O^+]$ ، نجد $pH = 2$ ، لكن القياس المباشر لـ pH أعطى القيمة 2,3 .

السبب هو وجود نوع كيميائي في المحلول تركيزه أكبر من 10^{-2} mol/L ، هو كلور الصوديوم .

3 - بما أن الحمض قوي فإن $n(HCl) = n(H_3O^+)$ ، ولدينا $n(H_3O^+) = [H_3O^+] \times V_s = 10^{-pH} \times V_s = 10^{-2} \times 1 = 10^{-2} \text{ mol}$ ، وبالتالي كمية مادة غاز HCl المنحلة في 1 L من الماء هي 10^{-2} mol .

التمرين 4

1 - معادلة التفاعل : $HNO_3(l) + H_2O(l) = H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)$

2 - اعتبرنا حمض الأزوت قويا ، أي أن $C = [H_3O^+] = 0,1 \text{ mol/L}$

$$pH = -\text{Log}[H_3O^+] = -\text{Log} 0,1 = 1$$

3 - الحمض قوي ، إذن $n(H_3O^+)$ لا يتغير عندما نمدد المحلول بالماء .

ليكن $[H_3O^+]_1$ هو التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم قبل التمديد و $[H_3O^+]_2$ هو التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم بعد التمديد .

$$V_2 = 90 + 10 = 100 \text{ mL} , \quad V_1 = 10 \text{ mL} , \quad [H_3O^+]_1 V_1 = [H_3O^+]_2 V_2$$

$$\text{نستنتج : } [H_3O^+]_2 = \frac{[H_3O^+]_1}{10} = \frac{0,1}{10} = 10^{-2} \text{ mol/L} , \quad \text{و بتطبيق العلاقة } pH = -\text{Log}[H_3O^+] , \quad \text{نجد } pH = 2$$

التمرين 5

1 - لكي نبين إن كان التفاعل تاما أو غير تام ، نقارن بين التركيز المولي للحمض C والتركيز المولي لشوارد H_3O^+ .

إذا كان $[H_3O^+] = C$ فإن الحمض قوي .

إذا كان $[H_3O^+] < C$ فإن الحمض ضعيف .

$$- \text{ محلول حمض الإيثانويك : } [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,9} = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

هذه القيمة أصغر من تركيز الحمض ، ومنه التفاعل غير تام .

$$- \text{ محلول حمض كلور الهيدروجين : } [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

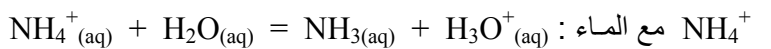
هذه القيمة تساوي تركيز الحمض ، ومنه التفاعل تام .

- كلور الأمونيوم هو ملح صيغته NH_4Cl . يتحلل في الماء إلى شوارد الأمونيوم NH_4^+ وشوارد الكلور Cl^- .

$$[NH_4Cl] = [NH_4^+] = [Cl^-] = C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ أي } [NH_4^+] = [Cl^-] = C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

القوة التي نتكلم عنها هنا هي قوة تفاعل شاردة الأمونيوم NH_4^+ مع الماء ، وليس قوة تفكك الملح في الماء .

لو لم تتفاعل هاتان الشارديتان مع الماء لوجدنا pH المحلول مساويا للقيمة 7 . سبب نزول الـ pH إلى القيمة 6,2 هو تفاعل الحمض الضعيف

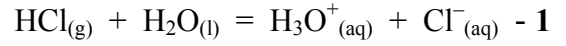


$$[H_3O^+] = 10^{-6,2} = 6,3 \times 10^{-7} \text{ mol/L} . \text{ وبمقارنة } [H_3O^+] \text{ مع } NH_4Cl \text{ نحكم على أن التفاعل غير تام .}$$

- محلول حمض الأزوت : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3} \text{ mol/L}$. هذه القيمة تساوي تركيز الحمض ، ومنه التفاعل تام .

2 - التفاعل تام معناه الحمض قوي ، وبالتالي : حمض الإيثانويك ضعيف ، شاردة الأمونيوم حمض ضعيف ، حمض الأزوت قوي .

التمرين 06

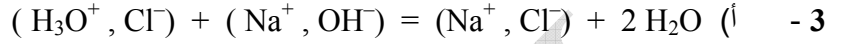


الثنائيتان هما : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ ، HCl / Cl^-

ملاحظة : الثنائية HCl / Cl^- لا وجود لها في الماء . الثنائيتان الموجودتان في محلول مائي لحمض قوي أو أساس قوي هما فقط

$\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$ و $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$

$$\text{pH} = -\text{Log } C = -\text{Log } 10^{-3} = 3 \quad -2$$



أو اختصارا : $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (1)

$$\text{pH} = -\text{Log } [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{ب) (2)}$$

نحسب كمية مادة OH^- التي أضفناها : $n(\text{OH}^-) = C_b V_b = 10^{-3} \times 50 \times 10^{-3} = 0,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$

نحسب كمية مادة H_3O^+ الموجودة في محلول حمض كلور الهيدروجين :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = C_a V_a = 10^{-3} \times 0,1 = 10^{-4} \text{ mol}$$

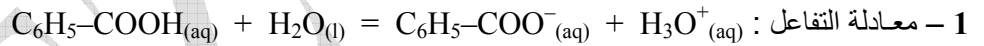
حسب التفاعل (1) ، فإن مولا واحدا من H_3O^+ يتفاعل مع مول واحد من OH^- . إذن كمية مادة شوارد H_3O^+ الباقية بعد التفاعل هي :

$$n'(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-4} - 0,5 \times 10^{-4} = 0,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n'(\text{H}_3\text{O}^+)}{V_a + V_b} = \frac{0,5 \times 10^{-4}}{0,15} = 3,3 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$$

بالتعويض في العلاقة (2) : $\text{pH} = -\text{Log } 3,3 \times 10^{-4} = 3,5$

التمرين 07



2 - حتى نتأكد أن التفاعل غير تام نحسب التركيز المولي لشوارد الأكسونيوم $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ونقارنه مع التركيز C .

لدينا $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,95} = 1,12 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$ ، ولدينا $C = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol / L}$.

بما أن التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم أقل من التركيز المولي C ، فإن تفاعل حمض البنزين مع الماء غير تام .

3 - المقارنة بين pH و $-\text{Log } C$:

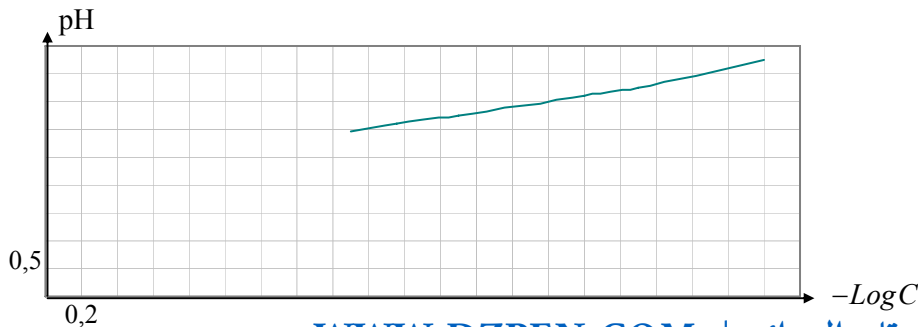
pH	2,95	3,10	3,25	3,60	3,75	4,25	4,50	5,10
$-\text{Log } C$	1,70	1,96	2,30	3,00	3,30	4,00	4,30	5,00

من الأفضل أن يكون السؤال : **فسّر ما تستنتجه من مقارنتك . (ليس : علل)**

نلاحظ أن في كل محلول يكون $\text{pH} > -\text{Log } C$ ، ونعلم أن $\text{pH} = -\text{Log } [\text{H}_3\text{O}^+]$ ، وبالتالي :

$-\text{Log } [\text{H}_3\text{O}^+] > -\text{Log } C$ ، ومنه $\text{Log } [\text{H}_3\text{O}^+] < \text{Log } C$ ، وهذا يؤدي لنتيجة ضعف الحمض $[\text{H}_3\text{O}^+] < C$.

4 - البيان $\text{pH} = -\text{Log } C$



التمرين 08



2 - جدول التقدم :

$\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{ClCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
CV	بكترة	0	0
$CV - x$	بكترة	x	x
$CV - x_f$	بكترة	x_f	x_f
$CV - x_m$	بكترة	x_m	x_m

من أجل تعيين التقدم الأعظمي نضع $CV - x_m = 0$ ، ومنه $x_m = 10^{-2} \times 20 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} / L$

3 - تصحيح : $pH = 2,4$ (ليس $pH = 2,37$)

التقدم النهائي هو كمية مادة H_3O^+ في نهاية التفاعل ، أي :

$$x_f = n(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 10^{-2,4} \times 20 \times 10^{-3} = 7,9 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

نسبة التقدم النهائي : $\tau = \frac{x_f}{x_m} = \frac{7,9 \times 10^{-5}}{2 \times 10^{-4}} = 0,40$ ، ومنه التحول الكيميائي غير تام .

التمرين 09

1 - في 100 g من المحلول (S_0) يوجد 28 g من الحمض النقي .

$$n(\text{HI}) = \frac{m}{M} = \frac{28}{128} = 0,22 \text{ mol}$$

(HI) هي الكتلة المولية ليود الهيدروجين (128 g/mol)

$$\rho = \frac{m'}{V} \quad \text{حيث } V \text{ تكافئ حجما } 100 \text{ g من } (S_0)$$

$$\rho_e = 1 \text{ g} / \text{cm}^3 \quad , \quad d = \frac{\rho}{\rho_e} \quad , \quad \rho = d \times \rho_e = 1,26 \times 1 = 1,26 \text{ g} / \text{cm}^3 \quad , \quad \text{ومنه}$$

$$V = \frac{m'}{\rho} = \frac{100}{1,26} = 79,4 \text{ cm}^3 = 7,94 \times 10^{-2} L \quad (1) \quad \text{بالتعويض في}$$

$$[\text{HI}] = \frac{n(\text{HI})}{V} = \frac{0,22}{7,94 \times 10^{-2}} = 2,77 \text{ mol} / L \quad \text{حيث } [\text{HI}] \text{ هو } S_0 \text{ لـ}$$

2 - عند التمديد لا تتغير كمية مادة HI ، أي : $n_0(\text{HI}) = n(\text{HI})$ ، حيث : $n_0(\text{HI}) = C_0 V_0$ و $n(\text{HI}) = CV$.

$$V_0 = \frac{CV}{C_0} = \frac{0,05 \times 0,5}{2,77} \approx 9 \times 10^{-3} L = 9 \text{ mL} \quad \text{ومنه : } C_0 V_0 = CV$$

الطريقة هي : نأخذ حجما $V = 9 \text{ mL}$ من المحلول S_0 ونضيف له الماء المقطر إلى أن يصبح حجم المحلول 500 mL ، أي نضيف

491 mL من الماء المقطر ونرجّ فنحصل على المحلول S_1 .

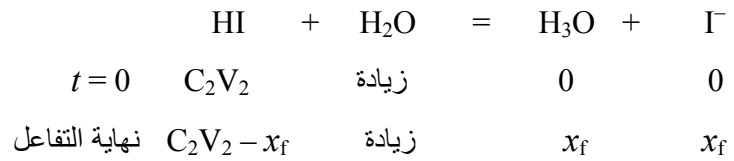
3 - أ) تركيز المحلول S_2 : لدينا $n_1(\text{HI}) = n_2(\text{HI})$ ، أي : $C_1 V_1 = C_2 V_2$ ، ومنه :

$$C_2 = \frac{0,05 \times 5}{200} = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol} / L$$

ب) تعديل : pH المحلول S_2 يساوي 2,9 . احسب نسبة التقدم النهائي للتفاعل بين الحمض والماء . هل يمكن اعتبار التفاعل تامًا ؟

$$(2) \quad \tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times V_2}{C_2 V_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_2}$$

نكتب معادلة التفاعل وننشئ جدول التقدم لكي نبين أن $x_f = n(H_3O^+)$ ، ولدينا $x_{max} = C_2V_2$



بالتعويض في العلاقة (2) ، $\tau = \frac{10^{-pH}}{C_2} = \frac{10^{-2,9}}{1,25 \times 10^{-3}} = 1$ ، وبالتالي التفاعل تام .

للمزيد : ذرات الهالوجينات (العمود السابع في التصنيف الدوري المختصر) تكون مع ذرات الهيدروجين حموضا صيغتها من الشكل HA (HI ، HBr ، HCl ، HF) . إن هذه الحموض ليست كلها قوية ، بل تتناقص قوتها من HF إلى HI ، أي أن كلما كان حجم ذرة الهالوجين كبيرا كلما كان الحمض أقوى . أقوى هذه الحموض هو الذي نتحدث عنه في التمرين 9 ، أي أن من المستحيل تفاعل شاردة اليود I⁻ مع الماء ، فهي أساس ضعيف جدا .

التمرين 10



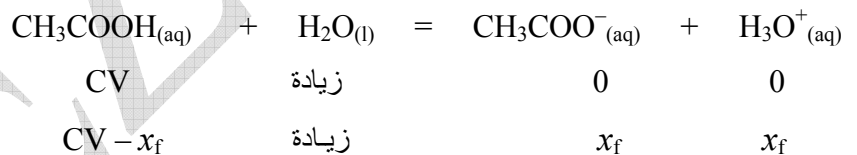
2 - النسبة النهائية للتقدم هي $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$ (1)

(يجب إعطاء قيمتي الناقلتين الموليتين الشارديتين للشارديتين CH_3COO^{-} و H_3O^{+} في نص التمرين)

$$\lambda_2 = \lambda_{CH_3COO^{-}} = 4,1 \times 10^{-3} S m^2 mol^{-1} , \quad \lambda_1 = \lambda_{H_3O^{+}} = 35 \times 10^{-3} S m^2 mol^{-1}$$

لدينا $\sigma_1 = \lambda_1 [H_3O^{+}] + \lambda_2 [CH_3COO^{-}] + \lambda_{OH^{-}} [OH^{-}]$ ، وبإهمال $[OH^{-}]$ في المحلول يكون لدينا :

$$(2) \quad \sigma_1 = [H_3O^{+}] (\lambda_1 + \lambda_2) \quad : \text{وبالتالي نكتب} \quad [H_3O^{+}] = [CH_3COO^{-}]$$



من جدول التقدم نستنتج أن $x_f = n(H_3O^{+})$ و $x_{max} = CV$. نحسب من العلاقة (2) التركيز المولي $[H_3O^{+}]$

$$[H_3O^{+}] = \frac{\sigma_1}{\lambda_1 + \lambda_2} = \frac{4,9 \times 10^{-3}}{39,1 \times 10^{-3}} = 0,125 mol / m^3 = 1,25 \times 10^{-4} mol / L$$

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{n(H_3O^{+})}{CV} = \frac{[H_3O^{+}] \times V}{CV} = \frac{[H_3O^{+}]}{C} = \frac{1,25 \times 10^{-4}}{10^{-3}} = 0,125 \quad (1) \text{ من العلاقة}$$

3 - أ) المطلوب هو $[CH_3COOH]$ وليس $[CH_3COO^{-}]$. (لا يمكن معرفة $[CH_3COO^{-}]$ إلا بمعرفة pH أو σ)

التمديد يؤدي إلى : $C_2V_2 = C_1V_1$ ، حيث C_1V_1 هو كمية مادة الحمض قبل التمديد ، C_2V_2 هو كمية المادة بعد التمديد .

مع العلم أن $C_2 = [CH_3COOH]_0$

$$C_2 = \frac{C_1V_1}{V_2} = \frac{10^{-3} \times 10}{100} = 10^{-4} mol / L$$

$$(ب) \quad \sigma_2 = \lambda_1 [H_3O^{+}] + \lambda_2 [CH_3COO^{-}] = [CH_3COO^{-}] (\lambda_1 + \lambda_2) \quad \text{لأن} \quad [H_3O^{+}] = [CH_3COO^{-}]$$

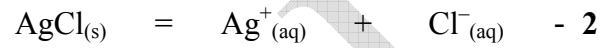
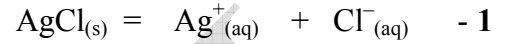
تصحيح : القيمة الصحيحة لـ σ_2 هي $1,55 mS \cdot m^{-1}$ (ليس $1,2 mS \cdot m^{-1}$ ، لأن هذه القيمة لا توافق التركيز المولي بعد التمديد)

$$[CH_3COO^-] = \frac{\sigma_2}{\lambda_1 + \lambda_2} = \frac{1,55 \times 10^{-3}}{39,1 \times 10^{-3}} = 0,038 \text{ mol} / m^3 = 3,8 \times 10^{-5} \text{ mol} / L \quad \text{ومنه :}$$

$$\tau_2 = \frac{[H_3O^+]}{C_2} = \frac{3,8 \times 10^{-5}}{10^{-4}} = 0,38 \quad \text{ج) النسبة النهائية للتقدم :}$$

4 - كلما مددنا حمضا ضعيفا ازدادت نسبة التقدم النهائي ، أي $\tau_2 > \tau_1$

التمرين 11



$$n_0 \quad 0 \quad 0$$

$$n_0 - x_f \quad x_f \quad x_f$$

$$- 3 \quad \sigma = \lambda_{Ag^+} [Ag^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-] \quad \text{تركيزا شارديتي الهيدرونيوم والهيدروكسيد مهملان في هذا المحلول الملحي .}$$

$$\sigma = [Ag^+] (\lambda_{Ag^+} + \lambda_{Cl^-}) \quad \text{لأن } [Ag^+] = [Cl^-] \text{ ، ومنه :}$$

$$[Ag^+] = \frac{\sigma}{(\lambda_{Ag^+} + \lambda_{Cl^-})} = \frac{0,19 \times 10^{-3}}{(6,2 + 7,6) \times 10^{-3}} = 0,013 \text{ mol} / m^3 = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol} / L$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol} / L$$

نحسب ثابت التوازن لهذا التشرد : $K = [Ag^+] \times [Cl^-] = (1,3 \times 10^{-5})^2 = 1,7 \times 10^{-10}$. القيمة الصغيرة لـ K تبين التشرد الجزئي لكلور الفضة .

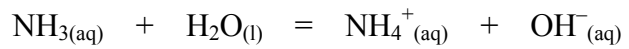
التمرين 12



2 - لكي نبيّن أن غاز النشادر لا يتفاعل كليا مع الماء نقارن تركيز شوارد الهيدروكسيد OH^- مع تركيز الأساس C_1 .

$$\text{لدينا } [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-11,1}} = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol} / L \quad \text{ومنه } [OH^-] < C_1 \text{ ، وبالتالي التفاعل غير تام .}$$

يمكن أن نبيّن أن التفاعل غير تام بحساب قيمة نسبة التقدم النهائية τ_1 من أجل هذا ننشئ جدول التقدم :



$$C_1 V_1 \quad \text{زيادة} \quad 0 \quad 0$$

$$C_1 V_1 - x_f \quad \text{زيادة} \quad x_f \quad x_f$$

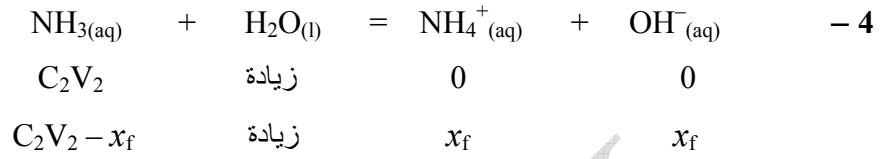
$$\tau_1 = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{n(OH^-)}{x_{max}} = \frac{[OH^-] \times V_1}{C_1 V_1} = \frac{[OH^-]}{C_1} = \frac{1,26 \times 10^{-3}}{0,1} = 1,26 \times 10^{-2}$$

$$\tau_1 < 1 \quad \text{، إذن التفاعل غير تام}$$

3 - عدد مولات NH_3 لا يتغير بعد التمديد ، أي أن $C_1 V_1 = C_2 V_2$ ، حيث أن V_1 هو الحجم الذي نأخذه من المحلول الأول .

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} = \frac{2,5 \times 10^{-2} \times 100}{0,1} = 25 \text{ mL}$$

الطريقة هي : نأخذ حجما $V_1 = 25 \text{ mL}$ ونضعه في مخبر حجمه 100 mL ، ثم نكمل الحجم بالماء المقطر (أي نضيف 75 mL من الماء) ، فنحصل بذلك على محلول S_2 حجمه 100 mL وتركيزه المولي $C_2 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.



$$\tau_2 = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{n(\text{OH}^-)}{C_2V} = \frac{[\text{OH}^-] \times V}{C_2V} = \frac{[\text{OH}^-]}{C_2}$$

النسبة النهائية لتقدم التفاعل هي

$$\tau_2 = \frac{6,31 \times 10^{-4}}{2,5 \times 10^{-2}} = 2,52 \times 10^{-2} \quad \text{وبالتالي} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-\text{pH}}} = \frac{10^{-14}}{10^{-10,8}} = 6,31 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

لدينا

وجدنا $\tau_1 < \tau_2$ ، ومنه نستخلص أنه كلما كان الأساس الضعيف ممدا يتشرد أكثر .

التمرين 13



2 - أ) جدول التقدم :

$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
CV		زيادة		0		0
$CV - x$		زيادة		x		x
$CV - x_f$		زيادة		x_f		x_f
$CV - x_m$		زيادة		x_m		x_m

لدينا $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \lambda_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]$ ، وبإهمال $[\text{OH}^-]$ في المحلول يكون لدينا :

$$\sigma = [\text{H}_3\text{O}^+] (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \quad \text{وبالتالي نكتب : } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

المحلول S_1 :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\sigma_1}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{4,7 \times 10^{-2}}{39,1 \times 10^{-3}} = 1,2 \text{ mol/m}^3$$

$$\tau_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_1} = \frac{1,2 \times 10^{-3}}{0,1} = 1,2 \times 10^{-2}$$

نسبة التقدم النهائي :

المحلول S_2 :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\sigma_2}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{1,55 \times 10^{-2}}{39,1 \times 10^{-3}} = 0,39 \text{ mol/m}^3$$

$$\tau_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_1} = \frac{0,39 \times 10^{-3}}{0,01} = 3,9 \times 10^{-2}$$

نسبة التقدم النهائي :

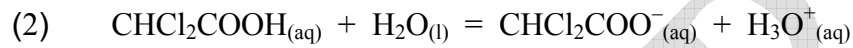
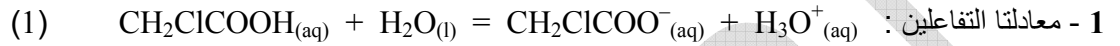
المحلول S₃ :

$$[H_3O^+] = \frac{\sigma_3}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}} = \frac{4,6 \times 10^{-3}}{39,1 \times 10^{-3}} = 0,12 \text{ mol} / m^3$$

$$\tau_3 = \frac{[H_3O^+]}{C_1} = \frac{0,12 \times 10^{-3}}{0,001} = 0,12 \quad \text{نسبة التقدم النهائي} :$$

ب) كلما انخفض التركيز المولي للحمض تزداد نسبة التقدم النهائي ، لأن التمديد يساعد على التشرذ (الحمض الضعيف يتفاعل مع الماء) .

التمرين 14



تصحيح : $\sigma_1 = 0,121 \text{ S m}^{-1}$ (ليس $\sigma_1 = 0,167 \text{ mS m}^{-1}$) .

2 - بالنسبة للحمض $CH_2ClCOOH$:

$$\sigma_1 = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] + \lambda_{CH_2ClCOO^-} [CH_2ClCOO^-] + \lambda_{OH^-} [OH^-] \quad \text{، وبإهمال } [OH^-] \text{ يكون لدينا :}$$

$$\sigma_1 = [H_3O^+] (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_2ClCOO^-}) \quad \text{، وبالتالي : } [CH_2ClCOO^-] = [H_3O^+]$$

$$[H_3O^+] = \frac{\sigma_1}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_2ClCOO^-}} = \frac{0,121}{39,22 \times 10^{-3}} = 3,1 \text{ mol} / m^3 = 3,1 \times 10^{-3} \text{ mol} / L$$

بالنسبة للحمض $CHCl_2COOH$:

$$\sigma_2 = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] + \lambda_{CHCl_2COO^-} [CHCl_2COO^-] + \lambda_{OH^-} [OH^-] \quad \text{، وبإهمال } [OH^-] \text{ يكون لدينا :}$$

$$\sigma_2 = [H_3O^+] (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CHCl_2COO^-}) \quad \text{، وبالتالي : } [CHCl_2COO^-] = [H_3O^+]$$

$$[H_3O^+] = \frac{\sigma_2}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CHCl_2COO^-}} = \frac{0,33}{38,83 \times 10^{-3}} = 8,5 \text{ mol} / m^3 = 8,5 \times 10^{-3} \text{ mol} / L$$

$$\tau_1 = \frac{[H_3O^+]}{[CH_2ClCOOH]} = \frac{3,1 \times 10^{-3}}{10^{-2}} = 0,31 \quad \text{3 - النسبة النهائية لتقدم تفاعل } CH_2ClCOOH$$

$$\tau_2 = \frac{[H_3O^+]}{[CHCl_2COOH]} = \frac{8,5 \times 10^{-3}}{10^{-2}} = 0,85 \quad \text{النسبة النهائية لتقدم تفاعل } CHCl_2COOH$$

$$K_1 = \frac{[H_3O^+]_f \times [CH_2ClCOO^-]_f}{[CH_2ClCOOH]_f} \quad \text{4 - التفاعل (1) :}$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+]_f \times [CHCl_2COO^-]_f}{[CHCl_2COOH]_f} \quad \text{التفاعل (2) :}$$

عند التوازن يكون تركيز الحمض الباقي ، أي $[CH_2ClCOOH]$ أو $[CHCl_2COOH]$ ، مساويا للتركيز الابتدائي مطروح منه تركيز شوارد الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ ، وبالتالي :

$$K_1 = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C - [H_3O^+]_f} = \frac{(3,1 \times 10^{-3})^2}{10^{-2} - 3,1 \times 10^{-3}} = 1,4 \times 10^{-3}$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C - [H_3O^+]_f} = \frac{(8,5 \times 10^{-3})^2}{10^{-2} - 8,5 \times 10^{-3}} = 4,8 \times 10^{-2}$$

5 - من أجل تفاعل معيّن ، ثابت التوازن لا يتغير مهما كان التركيز المولي .

إذا أردنا المقارنة بين محلولين لحمضين ضعيفين لهما نفس التركيز المولي C ، فإن الذي يوافق تفاعله مع الماء أكبر قيمة لثابت التوازن هو الذي تكون له أكبر قيمة لنسبة التقدّم النهائي . (في حالة تفاعل حمض ضعيف مع الماء $K = K_a$).

التمرين 15

1 - المعادلة : $CH_3COOH_{(l)} + H_2O_{(l)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

من الأحسن أن يكون السؤال : **اكتب عبارة كسر التفاعل** ، لأن كسر التفاعل عند حالة التوازن هو نفسه ثابت التوازن ، وهذا الأخير مطلوب في السؤال رقم 5 . أو مثلاً : **عَيّن كسر التفاعل الابتدائي** .

$$Q_{ri} = \frac{[H_3O^+] \times [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{0 \times 0}{C} = 0$$

كسر التفاعل الابتدائي :

$$2 - \sigma = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+]_f + \lambda_{CH_3COO^-} [CH_3COO^-]_f + \lambda_{OH^-} [OH^-]_f$$

، وبإهمال $[OH^-]$ نكتب :

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+]_f + \lambda_{CH_3COO^-} [CH_3COO^-]_f$$

3 - جدول التقدم

	$CH_3COOH_{(aq)}$	$+ H_2O_{(l)}$	$= CH_3COO^-_{(aq)}$	$+ H_3O^+_{(aq)}$
$t = 0$	CV	زيادة	0	0
الحالة الانتقالية	$CV - x$	زيادة	x	x
الحالة النهائية	$CV - x_{eq}$	زيادة	x_{eq}	x_{eq}

4 - عبارة σ : نعلم أن $[CH_3COO^-] = [H_3O^+]$ ، وبالتالي $\sigma = [H_3O^+]_f (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-})$ (1)

من جدول التقدم نستنتج أن عند نهاية التفاعل يكون $x_{eq} = n_{H_3O^+} = n_{CH_3COO^-}$ ، وبالتالي تصبح عبارة σ كالتالي :

$$\sigma = \frac{x_{eq}}{V} (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-})$$

من العلاقة (1) نحسب التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم .

$$[H_3O^+]_f = [CH_3COO^-]_f = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}} = \frac{1,6 \times 10^{-2}}{(34,9 + 4,1) \times 10^{-3}} = 0,41 \text{ mol} / m^3 = 0,41 \times 10^{-3} \text{ mol} / L$$

5 - عند حالة التوازن يكون $[CH_3COOH]_f = C - [H_3O^+]_f = 10^{-2} - 4 \times 10^{-4} = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$K = \frac{[H_3O^+]_f \times [CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} = \frac{(4,1 \times 10^{-4})^2}{9,6 \times 10^{-3}} = 1,75 \times 10^{-5}$$

ثابت التوازن

التمرين 16



2 - تصحيح :

قيم الناقلية النوعية المسجلة في الجدول خاطئة .

محلول النشادر الذي تركيزه $C = 10^{-2} \text{ mol/L}$ تكون ناقليته النوعية $\sigma = 10,9 \text{ mS.m}^{-1}$ وليس $100,4 \mu \text{ S.m}^{-1}$.

لماذا القيم المسجلة في الجدول خاطئة ؟

يجب أن نعلم أن ناقلية محلول (G) تخص فقط جزءا من المحلول ، أي الجزء المحصور بين صفيحتي الخلية : $G = K \sigma$

حيث K هو ثابت الخلية . أما الناقلية النوعية لمحلول (σ) تخص المحلول ، أي أنها تتعلق بطبيعة الشوارد الموجودة في المحلول وتركيزها المولية في هذا المحلول ودرجة حرارة المحلول .

المقصود من هذا هو : أن محلولنا شارديا معينا بتركيز معين في درجة حرارة معينة لا تكون له إلا قيمة واحدة للناقلية النوعية .

الجدول بعد التصحيح :

C (mol/L)	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$\sigma \text{ (mS.m}^{-1}\text{)}$	10,9	7,71	3,44

للمزيد : صحّحنا قيم الناقلية النوعية بالطريقة التالية : هناك علاقة تجمع بين التركيز المولي للأساس الضعيف والـ pH ،

$$pH = \frac{1}{2}(14 + pK_A + \log C) \quad (\text{التلميذ ليس مطالباً بهذا}) \quad \text{حيث } C \text{ هو التركيز المولي للأساس الضعيف (الممدد) ، } pK_A$$

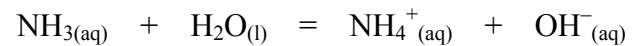
هي القيمة الخاصة بالثنائية أساس/ حمض (في مثالنا الثنائية هي $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ و $pK_A = 9,2$ في الدرجة 25°C) .

نعوّض فنجد $pH = 10,6$ ، ثم نستنتج التركيز المولي لشوارد الهيدروكسيد في المحلول :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-pH}} = \frac{10^{-14}}{10^{-10,6}} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\sigma = [\text{OH}^-] (\lambda_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{NH}_4^+}) = 4 \times 10^{-4} \times 10^3 (20 + 7,35) \times 10^{-3} = 10,9 \times 10^{-3} \text{ S}$$

وبهذه الطريقة حسبنا كل القيم الأخرى للناقلية النوعية . وهناك الطريقة الأخرى التي تعتمد على قيمة pK_A الثنائية $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.



$$\text{CV} \quad \text{زيادة} \quad 0 \quad 0$$

$$\text{CV} - x_f \quad \text{زيادة} \quad x_f \quad x_f$$

من جدول التقدّم نستنتج أن $x_f = n(\text{OH}^-)$ ، ولدينا $[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+]$ ، لأن $[\text{H}_3\text{O}^+]$ مهمل .

من أجل تعيين تركيزي الشاردين OH^- و NH_4^+ ، نكتب عبارة الناقلية النوعية للمحلول :

$$\sigma = \lambda_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]_f + \lambda_{\text{NH}_4^+} [\text{NH}_4^+]_f = [\text{OH}^-] (\lambda_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{NH}_4^+})$$

المحلول الأول :

$$[\text{OH}^-]_f = [\text{NH}_4^+]_f = \frac{\sigma_1}{\lambda_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{NH}_4^+}} = \frac{10,9 \times 10^{-3}}{27,35 \times 10^{-3}} = 0,4 \text{ mol/m}^3 = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

أما التركيز المولي للشاردة H_3O^+ نحسبه من الجداء الشاردي للماء $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{4 \times 10^{-4}} = 2,5 \times 10^{-11} \text{ mol / L}$$

، وهذا يؤكد سبب إهماله .

المحلول الثاني :

$$[OH^-]_f = [NH_4^+]_f = \frac{\sigma_2}{\lambda_{OH^-} + \lambda_{NH_4^+}} = \frac{7,71 \times 10^{-3}}{27,35 \times 10^{-3}} = 0,28 \text{ mol / m}^3 = 2,8 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{2,8 \times 10^{-4}} = 3,6 \times 10^{-11} \text{ mol / L}$$

المحلول الثالث :

$$[OH^-]_f = [NH_4^+]_f = \frac{\sigma_3}{\lambda_{OH^-} + \lambda_{NH_4^+}} = \frac{3,44 \times 10^{-3}}{27,35 \times 10^{-3}} = 0,125 \text{ mol / m}^3 = 1,25 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{1,25 \times 10^{-4}} = 8,0 \times 10^{-11} \text{ mol / L}$$

النسبة النهائية للتقدم في كل محلول :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[OH^-]_f}{C} \quad \text{لدينا}$$

$$\tau_1 = \frac{4 \times 10^{-4}}{10^{-2}} = 0,04 \quad \text{المحلول الأول :}$$

$$\tau_2 = \frac{2,8 \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-3}} = 0,056 \quad \text{المحلول الثاني :}$$

$$\tau_3 = \frac{1,25 \times 10^{-4}}{10^{-3}} = 0,125 \quad \text{المحلول الثالث :}$$

تكون نسبة التقدم النهائية أكبر .

التمرين 17

معادلة التفاعل : $2 (Ag^+, NO_3^-) + Cu = (Cu^{2+}, 2 NO_3^-) + 2 Ag$
أو اختصارا : $2 Ag^+ + Cu = Cu^{2+} + 2 Ag$ (NO_3^- شاردة غير فعالة) .

$$1 - \text{كسر التفاعل : } Q_r = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

$$2 - \text{كمية مادة النحاس } n(Cu) = \frac{m}{M} = \frac{6,35}{63,5} = 0,1 \text{ mol}$$

جدول التقدم :

$2 Ag^+$	$+$	Cu	$=$	Cu^{2+}	$+$	$2 Ag$
CV		n_0		0		0
$CV - 2 x_{\text{éq}}$		$n_0 - x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$		x_q

3 - ثابت التوازن $K = Q_{r,f} = \frac{[Cu^{2+}]_f}{[Ag^+]_f^2}$ (1)

ولدينا من جدول التقدم $n(Cu^{2+}) = x_{eq}$ ، وبالتالي : $[Cu^{2+}] = \frac{x_{eq}}{V}$

ولدينا كذلك من جدول التقدم $n(Ag^+) = CV - 2x_{eq}$ ، وبالتالي $[Ag^+] = \frac{CV - 2x_{eq}}{V}$

وبالتعويض في العلاقة (1) : $K = \frac{\frac{x_{eq}}{V}}{\left(\frac{CV - 2x_{eq}}{V}\right)^2} = \frac{x_{eq} V}{(CV - 2x_{eq})^2}$ (2)

4 - لكي نتأكد من ذلك نعوض $x_{eq} = 1,0 \times 10^{-3} - 4,8 \times 10^{-11} \text{ mol}$ في المعادلة (2) ، وذلك لكي نجد النتيجة

$$K = \frac{x_{eq} V}{(CV - 2x_{eq})^2} = \frac{(10^{-3} - 4,8 \times 10^{-11}) \times 0,02}{[0,1 \times 0,02 - 2(10^{-3} - 4,8 \times 10^{-11})]^2} = \frac{2 \times 10^{-5} - 9,6 \times 10^{-13}}{(9,6 \times 10^{-11})^2}$$

نهمل في البسط القيمة $9,6 \times 10^{-13}$ أمام القيمة 2×10^{-5} ، فنجد $K \approx 2,2 \times 10^{15}$

5 - عند التوازن يكون $n(Ag^+) = CV - 2x_{eq} = 9,6 \times 10^{-11} \text{ mol}$ (انظر لمقام عبارة K) ، وبالتالي :

$$[Ag^+] = \frac{CV - 2x_{eq}}{V} = \frac{9,6 \times 10^{-11}}{0,02} = 4,8 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

لكي نحسب x_{max} يجب تحديد المتفاعل المحد أولا ، من أجل ذلك نكتب :

$$n_0 - x = 0 \text{ ، ونستنتج } x = 0,1 \text{ mol}$$

$$CV - 2x = 0 \text{ ونستنتج } x = \frac{CV}{2} = \frac{0,1 \times 0,02}{2} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

القيمة الصغيرة للتقدم x هي الموافقة لشوارد الفضة ، وبالتالي شوارد الفضة هي المتفاعل المحد ، ومنه يكون $x_{max} = 10^{-3} \text{ mol}$

$$\text{نسبة التقدم النهائي للتفاعل هي } \tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{10^{-3} - 4,8 \times 10^{-11}}{10^{-3}} \approx 1 \text{ ، يمكن اعتبار التفاعل تاما .}$$

التمرين 18

1 - معادلة التفاعل : $(2 Na^+, SO_3^{2-})_{(aq)} + CH_3COOH_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + (Na^+, HSO_3^-)_{(aq)}$

أو اختصارا : $SO_3^{2-}{}_{(aq)} + CH_3COOH_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + HSO_3^-$

- 2

$SO_3^{2-}{}_{(aq)}$	$CH_3COOH_{(aq)}$	$HSO_3^-_{(aq)}$	$CH_3COO^-_{(aq)}$
$C_1 V_1$	$C_2 V_2$	0	0
$C_1 V_1 - x$	$C_2 V_2 - x$	x	x
$C_1 V_1 - x_f$	$C_2 V_2 - x_f$	x_f	x_f

$$Q_{r,i} = \frac{[CH_3COO^-][HSO_3^-]}{[SO_3^{2-}][CH_3COOH]} = \frac{0 \times 0}{C_1 \times C_2} = 0 \quad - 3$$

$$(1) \quad Q_{r,f} = \frac{[CH_3COO^-]_f [HSO_3^-]_f}{[SO_3^{2-}]_f [CH_3COOH]_f} = \frac{x_f^2}{(C_1V_1 - x_f) \times (C_2V_2 - x_f)} \quad - 4$$

لدينا النسبة النهائية للتقدم $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$ ، ومن المعطيات لدينا كمية المادة للمتفاعلين متساويان (نفس التركيز ونفس الحجم)

إذن $x_{\max} = C_1V_1 = C_2V_2$ ، وبالتعويض في العلاقة (1) نكتب :

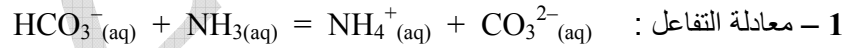
$$Q_{r,f} = \frac{x_f^2}{(x_{\max} - x_f)^2} = \left(\frac{x_f}{x_{\max} - x_f} \right)^2 = \left(\frac{x_f}{x_f \left(\frac{x_{\max}}{x_f} - 1 \right)} \right)^2 = \left(\frac{1}{\frac{1}{\tau} - 1} \right)^2$$

$$Q_{r,f} = \frac{\tau^2}{(1 - \tau)^2}$$

$$(2) \quad K = \frac{\tau^2}{(1 - \tau)^2} \quad \text{ومنه} \quad Q_{r,f} = K \quad \text{نعلم أن} \quad - 5$$

بجذر المعادلة (2) نكتب : $\sqrt{K} = \frac{\tau}{1 - \tau}$ ، نستنتج $\tau = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} = \frac{\sqrt{251}}{1 + \sqrt{251}} = 0,94$

التمرين 19



2 - جدول التقدم :

$HCO_3^- (aq)$	+	$NH_3(g)$	=	$NH_4^+ (aq)$	+	$CO_3^{2-} (aq)$
C_1V_1		C_2V_2		0		0
$C_1V_1 - x$		$C_2V_2 - x$		x		x
$C_1V_1 - x_f$		$C_2V_2 - x_f$		x_f		x_f
$C_1V_1 - x_m$		$C_2V_2 - x_m$		x_m		x_m

$$Q_r = \frac{[NH_4^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-][NH_3]} \quad - 3$$

$$Q_{r,i} = \frac{[NH_4^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-][NH_3]} = \frac{0 \times 0}{C_1 \times C_2} = 0$$

$$(1) \quad Q_{r,f} = K = \frac{x_f^2}{(C_1V_1 - x_f)(C_2V_2 - x_f)} \quad - 4$$

لدينا $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$ ، و لكي نحدّد التقدّم الأعظمي $x_{\max}$ يجب تحديد المتفاعل المحد في حالة فرض أن التفاعل تام .

$$x = C_1 V_1 = 0,15 \times 0,03 = 4,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \text{ ، ومنه } C_1 V_1 - x = 0$$

$$x = C_2 V_2 = 0,1 \times 0,02 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \text{ ، ومنه } C_2 V_2 - x = 0$$

نستنتج أن المتفاعل المحد هو محلول النشادر ، وبالتالي $x_{\max} = C_2 V_2$

من جهة أخرى لدينا $C_1 V_1 = 2,25 C_2 V_2$ أي $C_1 V_1 = 2,25 x_{\max}$

$$Q_{r,f} = \frac{x_f^2}{(2,25x_{\max} - x_f)(x_{\max} - x_f)} = \frac{x_f^2}{x_f x_f \left(\frac{2,25x_{\max}}{x_f} - 1 \right) \left(\frac{x_{\max}}{x_f} - 1 \right)} \text{ : نعوض في العلاقة (1)}$$

$$Q_{r,f} = \frac{1}{\left(\frac{2,25}{\tau} - 1 \right) \left(\frac{1}{\tau} - 1 \right)} = \frac{\tau^2}{(2,25 - \tau)(1 - \tau)}$$

$$5 - \text{ نحل المعادلة } Q_{r,f} = \frac{\tau^2}{(2,25 - \tau)(1 - \tau)} \text{ ذات المجهول } \tau .$$

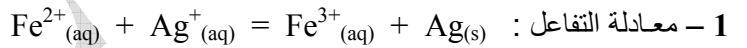
$$\tau^2 = Q_{r,f} (2,25 - 3,25 \tau + \tau^2)$$

$$Q_{r,f} = K = 7,9 \times 10^{-2} \text{ ، ولدينا } (Q_{r,f} - 1) \tau^2 - 3,25 Q_{r,f} \tau + 2,25 Q_{r,f} = 0$$

حل المعادلة من الدرجة الثانية يعطينا جذرين هما $\tau_1 = 0,32$ ، $\tau_2 = -0,59$ (مرفوض)

نسبة التقدّم النهائي هي 32 % .

التمرين 20



$$2 - Q_r = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ag}^{+}]} \text{ (1)}$$

ثابت التوازن المعطى في التمرين $K = 3,2$ خاص بالتفاعل المباشر ، أي تفاعل شوارد الحديد الثنائي مع شوارد الفضة .

$$Q_r = \frac{10^{-2}}{10^{-2} \times 10^{-2}} = 100 \text{ : الحالة الأولى}$$

$$Q_r = \frac{5 \times 10^{-3}}{10^{-1} \times 10^{-1}} = 0,5 \text{ : الحالة الثانية}$$

3 - لو وجدنا في إحدى الحالتين مثلاً $Q_r = 3,2$ ، فهذا معناه أن الجملة في حالة التوازن ، أي لا تنمو .

الحالة 1 : وجدنا $Q_r > K$ ، إذن الجملة غير متوازنة ، فلكي يصبح $Q_r = K$ يجب أن تنمو لكي يتناقص Q_r ، فمن أجل هذا الغرض

يجب أن ينقص البسط في العلاقة (1) ويزداد المقام . معنى هذا يجب أن نضيف التقدّم (x) لـ Fe^{2+} و Ag^{+} وننقصه من Fe^{3+} ، وبالتالي تنمو الجملة نحو اليسار .

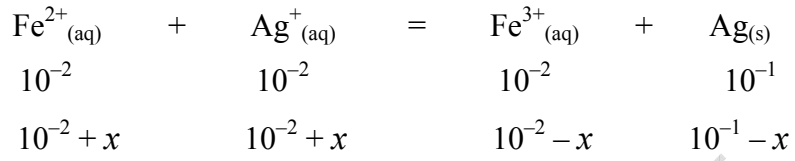
الحالة 2 : وجدنا $Q_r < K$ ، إذن الجملة غير متوازنة ، فلكي يصبح $Q_r = K$ يجب أن تنمو لكي يزداد Q_r ، فمن أجل هذا الغرض يجب

أن يزداد البسط في العلاقة (1) وينقص المقام . معنى هذا يجب أن نضيف التقدّم (x) لـ Fe^{3+} وننقصه من Fe^{2+} و Ag^{+} ، وبالتالي تنمو الجملة نحو اليمين .

4 - في التحول الأول (الحالة 1) التفاعل الغالب هو التفاعل غير المباشر ، لذلك يكون ثابت التوازن لهذا التفاعل هو :

$$K' = \frac{1}{K} = \frac{1}{3,2} = 0,31$$

في التحول الثاني (الحالة 2) التفاعل الغالب هو التفاعل المباشر ، أي $K = 3,2$
5 - الحالة الأولى :



$$K = \frac{10^{-2} - x}{(10^{-2} + x)^2} = 3,2 \quad \text{وبالتالي :}$$

$$3,2 x^2 + 1,06 x - 9,7 \times 10^{-3} = 0 \quad \text{أو} \quad 10^{-2} - x = 3,2 (10^{-2} + x)^2$$

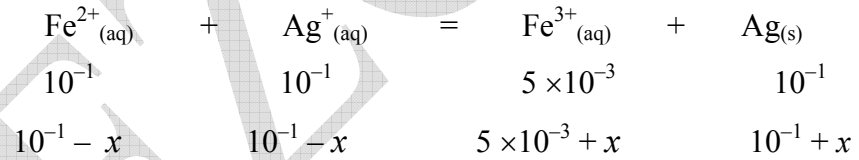
بحل هذه المعادلة من الدرجة الثانية نجد جذرين هما : $x_1 = 8,75 \times 10^{-3}$ و $x_2 = -0,34$ (مرفوض لأنه سالب)

التقدم النهائي هو $x_f = 8,75 \times 10^{-3} \text{ mol}$

التركيب النهائي للوسط :

Fe^{2+}	Ag^{+}	Fe^{3+}	Ag
$10^{-2} + 8,75 \times 10^{-3} =$ $1,87 \times 10^{-2} \text{ mol}$	$10^{-2} + 8,75 \times 10^{-3} =$ $1,87 \times 10^{-2} \text{ mol}$	$10^{-2} - 8,75 \times 10^{-3} =$ $1,25 \times 10^{-3} \text{ mol}$	$10^{-1} - 8,75 \times 10^{-3} =$ $9,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$

الحالة الثانية :



$$K = \frac{5 \times 10^{-3} + x}{(10^{-1} - x)^2} = 3,2 \quad \text{وبالتالي :}$$

$$3,2 x^2 - 1,64 x + 0,027 = 0 \quad \text{أو} \quad 5 \times 10^{-2} + x = 3,2 (10^{-1} - x)^2$$

بحل هذه المعادلة من الدرجة الثانية نجد جذرين هما : $x_1 = 1,71 \times 10^{-2}$ و $x_2 = 0,49$ (مرفوض لأنه أكبر من 10^{-1})

التقدم النهائي هو $x_f = 8,75 \times 10^{-3} \text{ mol}$

التركيب النهائي للوسط :

Fe^{2+}	Ag^{+}	Fe^{3+}	Ag
$10^{-1} - 1,71 \times 10^{-2} =$ $8,3 \times 10^{-2} \text{ mol}$	$10^{-1} - 1,71 \times 10^{-2} =$ $8,3 \times 10^{-2} \text{ mol}$	$5 \times 10^{-3} + 1,71 \times 10^{-2} =$ $2,21 \times 10^{-2} \text{ mol}$	$10^{-1} + 1,71 \times 10^{-2} =$ $11,7 \times 10^{-2} \text{ mol}$

التمرين 21



2 - جدول التقدم :

$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
C_0V_0		زيادة		0		0
$C_0V_0 - x$		زيادة		x		x
$C_0V_0 - x_f$		زيادة		x_f		x_f
$C_0V_0 - x_m$		زيادة		x_m		x_m

من جدول التقدم نستنتج $x_f = n(\text{H}_3\text{O}^+)$ ، ولدينا $x_{\text{max}} = C_0V_0$

النسبة النهائية للتقدم $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{n_0(\text{H}_3\text{O}^+)}{C_0V_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times V_0}{C_0V_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0}$ ، ومنه : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_0 \times \tau$

3 - $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+] = C_0 - C_0 \times \tau = C_0(1 - \tau)$

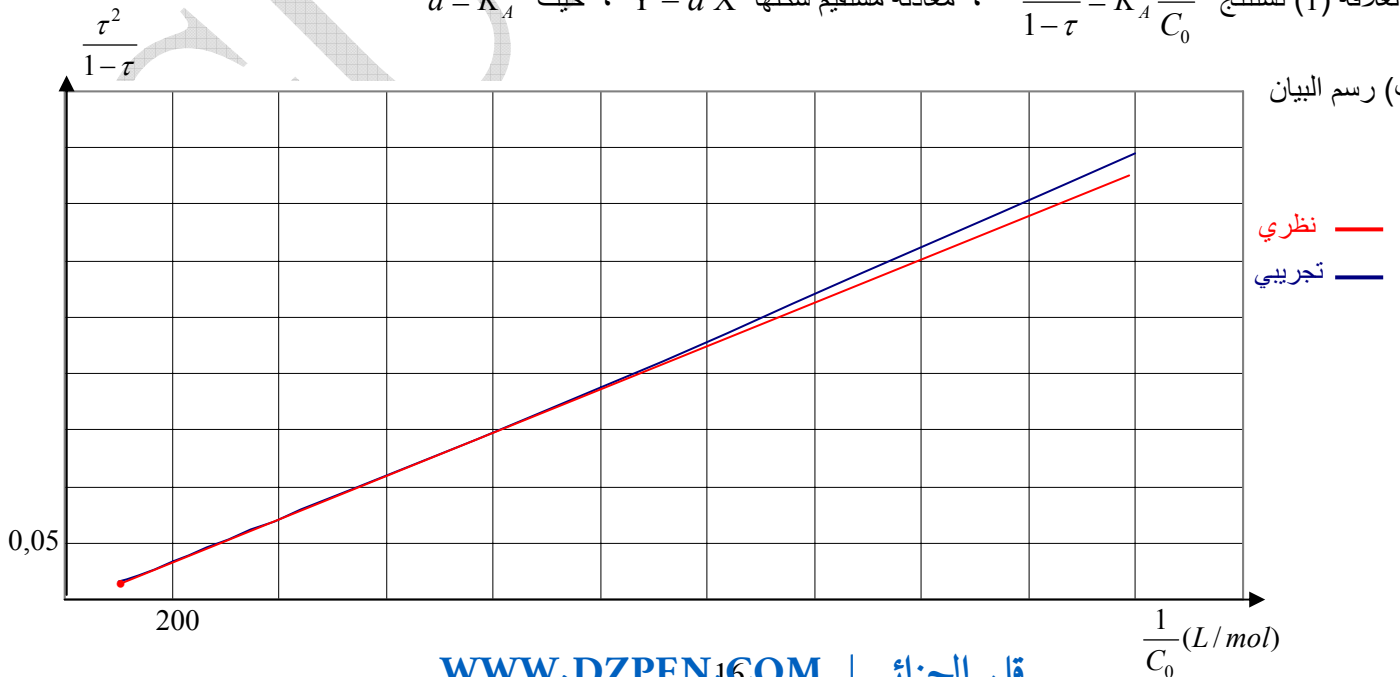
4 - ثابت الحموضة $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}$ ، $K_A = \frac{C_0^2 \times \tau^2}{C_0(1 - \tau)} = C_0 \frac{\tau^2}{1 - \tau}$ (1)

5 - أ) إتمام الجدول :

$C_0 \text{ (mol/L)}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-4}$
$\tau \times 10^{-2}$	4,0	5,6	12,5	16,0
$X = \frac{1}{C_0} \text{ (L/mol)}$	100	200	1000	2000
$Y = \frac{\tau^2}{1 - \tau}$	$16,7 \times 10^{-4}$	$33,2 \times 10^{-4}$	$1,78 \times 10^{-2}$	$3,04 \times 10^{-2}$

من العلاقة (1) نستنتج $\frac{\tau^2}{1 - \tau} = K_A \frac{1}{C_0}$ ، معادلة مستقيم شكلها $Y = aX$ ، حيث $a = K_A$

ب) رسم البيان



من أجل حساب ثابت الحموضة K_A نأخذ مثلا النقطتين :

$$(Y_2 = 33,2 \times 10^{-4} , X_2 = 200 \text{ L/mol}) \text{ و } (Y_1 = 16,7 \times 10^{-4} , X_1 = 100 \text{ L/mol})$$

$$K_A = \frac{16,5 \times 10^{-4}}{100} = 1,65 \times 10^{-5}$$

التمرين 22

- 1

المحلول S_0	$C_0 = 0,2 \text{ mol/L}$	$V_0 = 500 \text{ mL}$
المحلول S	$C = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$	$V = 1 \text{ L}$

ملاحظة: كان من الأفضل توفير ماصات عيارية : 5 mL ، 10 mL ، 20 mL ، 50 mL

عدد مولات حمض البروبانويك n_0 (C_2H_5COOH) لا يتغير عندما نضيف الماء ، أي $CV = C_0V_0$ حيث V_0 هو الحجم الذي نأخذه من المحلول S_0 ونضيف له الماء .

$$V_0' = \frac{CV}{C_0} = \frac{2 \times 10^{-3} \times 1}{0,2} = 10 \text{ mL} \text{ ، وبالتالي } C_0 = \frac{n_0}{V_0} = \frac{0,1}{0,5} = 0,2 \text{ mol/L} \text{ لدينا}$$

ملاحظة: نقول : اقترح بروتوكولا تجريبيا ، لا نقول : اقترح بروتوكول تجريبي .

الطريقة : نأخذ بواسطة الماصة التي سعتها 10 mL الحجم V_0' من المحلول S_0 ونضعه في مخبر سعة 1 L ثم نكمل الحجم بالماء المقطر ، ونحصل بذلك على المحلول S .

- 2

جدول التقدّم :

$C_2H_5COOH_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	=	$C_2H_5COO^{-}_{(aq)}$	+	$H_3O^{+}_{(aq)}$
2×10^{-3}		زيادة		0		0
$2 \times 10^{-3} - x$		زيادة		x		x
$2 \times 10^{-3} - x_{eq}$		زيادة		x_{eq}		x_{eq}

$$- 3 \quad \sigma = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+]_f + \lambda_{C_2H_5COO^-} [C_2H_5COO^-]_f + \lambda_{OH^-} [OH^-]_f \text{ ، وبإهمال } [OH^-] \text{ نكتب :}$$

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+]_f + \lambda_{C_2H_5COO^-} [C_2H_5COO^-]_f \text{ ، وبما أن } [H_3O^+]_f = [C_2H_5COO^-]_f \text{ نكتب :}$$

$$(1) \quad \sigma = [H_3O^+]_f (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_2H_5COO^-})$$

من جدول التقدّم لدينا $n(H_3O^+) = x_{eq}$ ، وبالتالي $[H_3O^+]_f = \frac{x_{eq}}{V}$

$$(1) \quad \sigma = \frac{x_{eq}}{V} (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_2H_5COO^-}) \text{ : العلاقة (1) بالتعويض في العلاقة (1)}$$

4 - **تصحيح** : $\sigma = 6,2 \times 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ (ليس $\sigma = 6,2 \times 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$)

(أ) كيفية قياس الناقلية النوعية :

- **الطريقة الأولى** : يوجد جهاز يسمى مقياس الناقلية ، يتألف من مسبار موصول لجهاز عرض رقمي .

لما نغمر المسبار في المحلول المراد قياس ناقليته ، نقرأ على شاشة الجهاز قيمة الناقلية للجزء من المحلول المحصور بين لبوسي خلية القياس وباستعمال ثابت الخلية نستنتج الناقلية النوعية للمحلول .

- **الطريقة الثانية** : نستعمل خلية قياس الناقلية لمقياس ناقلية المحلول (G) . نضبط توترا كهربائيا متناوبا بين الصفيحتين قيمته المنتجة

U_{eff} (لا نستعمل توترا مستمرا ، لأن مرور التيار المستمر يمكن أن يسبب تحليلا كهربائيا للمحلول مما يجعل قياس ناقليته غير دقيق) .

نقرأ شدة التيار المنتجة على مقياس الأمبير ، ثم نحسب الناقلية $G = \frac{I_{\text{eff}}}{U_{\text{eff}}}$ ، ومن العلاقة $\sigma = \frac{G}{K}$ نستنتج الناقلية النوعية ، مع العلم أن

K هو ثابت الخلية وقيمته مسجلة على الجهاز .

(ب) يجب أن نستعمل محاليل ممددة لكي يكون جزء المحلول المحصور بين لبوسي الخلية مشابها في نقله للكهرباء لناقل معدني ، وذلك

ليتسنى لنا تطبيق العلاقة $G = \frac{U}{I}$ ، سواء في الطريقة الأولى أو الثانية .

إذا كان المحلول مركزا ، فإن الأفعال المتبادلة بين الأفراد الموجودة فيه تفقده خاصية تشابهه مع النقل في المعادن .

مثلا $\lambda_{H_3O^+} = 35 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ من أجل محلول ممدد في الدرجة 25°C ، أما إذا كان مركزا فإن هذه القيمة غير ثابتة ، لأن هذه القيمة حُسبت من أجل محلول ممدد إلى ما لا نهاية (أي ممدد كثيرا) .

(ج) من العلاقة (1) نستنتج التقدم عند التوازن $x_{\text{eq}} = \frac{V\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_2H_5COO^-}}$ ، مع العلم أن $V = 1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$

$$x_{\text{eq}} = \frac{1 \times 10^{-3} \times 6,2 \times 10^{-3}}{38,58 \times 10^{-3}} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$[H_3O^+] = [C_2H_5COO^-] = \frac{x_f}{V} = \frac{1,6 \times 10^{-4}}{1} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{1,6 \times 10^{-4}} = 6,25 \times 10^{-11} \text{ mol / L}$$

5 - عند حالة التوازن يكون : $[C_2H_5COOH]_f = C - [H_3O^+]_f = 2 \times 10^{-3} - 1,6 \times 10^{-4} = 1,84 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$

$$6 - \text{ ثابت التوازن : } K = \frac{[C_2H_5COO^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[C_2H_5COOH]_f} = \frac{(1,6 \times 10^{-4})^2}{1,84 \times 10^{-3}} = 1,4 \times 10^{-5}$$