

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقتربة

3AS U04 - Exercice 030

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

تاريخ آخر تحدث : 2015/04/20

نص التمرين : (***)

يعطى : $pK_{a_2}(NH_4^+/NH_3) = 9.2$ ، $pK_{a_1}(C_6H_8O_6/C_6H_7O_6^-) = 4.1$ ،
 $\lambda(NH_4^+) = 7.4 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$ ، $\lambda(HO^-) = 19.2 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$

- 1- نضع حمض الأسكوربيك $C_6H_8O_6$ النقي في الماء فنحصل على محلول S_1 تركيزه المولي C_a . يعطى قياس pH للمحلول القيمة 2.8 عند الدرجة 25°C .
- أ- أكتب معادلة تفاعل الحمض مع الماء .
 - ب- مثل جدول تقدم هذا التفاعل .

ج- بين العلاقة التالية : $\tau_f = \frac{Ka_1}{Ka_1 + 10^{-\text{pH}}}$ ، حيث Ka_1 هو ثابت الحموسة للثانية ($C_6H_8O_6/C_6H_7O_6^-$) .

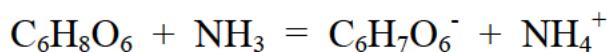
- د- أحسب نسبة التقدم النهائي للتفاعل . ماذا تستنتج ؟
- هـ- أوجد تركيز محلول C_a .

- 2- ليكن محلول S_2 المحضر بإذابة غاز النشادر NH_3 في الماء ، يعطى قياس قيمة الناقلة النوعية للمحلول القيمة $\sigma = 10.9 \text{ mS/m}$ مع نسبة التقدم النهائي 4% .
- أ- أكتب معادلة احلال غاز النشادر في الماء .
 - ب- مثل جدول تقدم التفاعل المنذج لهذا الانحلال .

ج- أثبت أنه يعبر عن التركيز المولي C_b لمحلول النشادر بالعلاقة التالية ثم أحسبه :

$$C_b = \frac{\sigma}{\tau_f(\lambda(NH_4^+) + \lambda(HO^-))}$$

- 3- نحضر مزيجا يتكون من 10^{-4} mol من حمض الأسكوربيك و 10^{-4} mol من النشادر ، ينمذج التفاعل الحادث بالمعادلة الكيميائية التالية :



- أ- أكتب عبارة ثابت التوازن K لهذا التفاعل بدلالة Ka_1 ، Ka_2 ، ثم احسبه ، ماذا تستنتج ؟
- ب- مثل جدول التقدم لهذا التفاعل .

ج- التقدم النهائي لهذا التفاعل هو : $x_f = 10^{-4} \text{ mol}$. أوجد التركيب المولي المزدوج في نهاية التفاعل ؟

- د- أثبت أن قيمة pH المزدوج في نهاية التفاعل تساوي 4.1 ، كما أن الصفة الغالية في المزدوج هي الصفة الحمضية .

حل التمرين

١- معادلة تفاعل حمض الأسيكوريك مع أماء :



٢- جدول التقدّم :

العنصر	النقد	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$	$= \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^- + \text{H}_3\text{O}^+$		
ابتدائية	$x=0$	$\text{PO}_4 = \text{C}_6\text{V}$	زيادة	٠	٠
السائلية	x	$\text{C}_6\text{V}_2 - x$	زيادة	x	x
نهائية	x_f	$\text{C}_6\text{V}_2 - x_f$	زيادة	x_f	x_f

٣- اثبات أن :

$$\tau_f = \frac{\text{Ka}}{\text{Ka} + 10^{-\text{PH}}}$$

لدينا :

$$\text{Ka} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]}$$

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{C_1} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \tau_f C_1$$

اعتماداً على جدول التقدّم يمكن كتابة :

$$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \tau_f C_1$$

$$[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]_f = C_1 - [\text{H}_3\text{O}^+]_f = C_1 - \tau_f C_1 = C_1 (1 - \tau_f)$$

بالتعويض في عبارات رجد:

$$\text{Ka} = \frac{\tau_f C_1 \times 10^{-\text{PH}}}{C_1 (1 - \tau_f)} = \frac{\tau_f \times 10^{-\text{PH}}}{1 - \tau_f}$$

$$\text{Ka}_1 - \text{Ka}_1 \tau_f = \tau_f \times 10^{-\text{PH}}$$

$$\text{Ka}_1 = \text{Ka}_1 \tau_f + \tau_f \times 10^{-\text{PH}}$$

$$\text{Ka}_1 = \tau_f (\text{Ka}_1 + 10^{-\text{PH}}) \rightarrow \tau_f = \frac{\text{Ka}_1}{\text{Ka}_1 + 10^{-\text{PH}}}$$

$$\tau_f = \frac{10^{-4,1}}{10^{-4,1} + 10^{-2,8}} = 0,048 \quad (4,8\%)$$

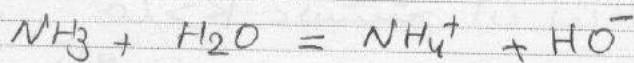
نسبة التقدّم المفاجئ

• $T_f < 1$ تستصح أن انحدل حمض الاسكوربيك في الماء
غير تمام كما أنه حمض صناعي .

$$C_a = \frac{[H_3O]^g}{C_b} \rightarrow C_a = \frac{[H_3O]^g}{T_f}$$

$$C_a = \frac{10}{0,948} = 10,3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

- معادلة انحدل النستادر في الماء : P_{H_2O}



- جدول المقادير :

العنصر	الناتج	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$	دالة	أصل	ناتج
الماء	$x = 0$	$P_b = C_b V_b$	0	0	
النستادر	x	$C_b V_b - x$	x	x	
حمس	$2x$	$C_b V_b - 2x$	$2x$	$2x$	

- معادلة ح :

$$\delta = x(NH_4^+) [NH_4^+]_g + x(HO^-) [HO^-]_g$$

إسماً على جدول المقادير يتحقق :

$$[NH_4^+]_g = [HO^-]_g$$

$$\delta = x(NH_4^+) [HO^-]_g + x(HO^-) [HO^-]_g$$

$$\delta = (x(NH_4^+) + x(HO^-)) [HO^-]_g$$

$$C_b = \frac{x}{x_m} = \frac{[HO^-]_g}{C_b} \rightarrow [HO^-]_g = C_b \cdot T_f$$

$$\delta = (x(NH_4^+) + x(HO^-)) C_b \cdot T_f$$

$$C_b = \frac{\delta}{T_f (x(NH_4^+) + x(HO^-))}$$

$$C_b = \frac{10,3 \times 10^{-2}}{0,94 (7,4 \times 10^{-3} + 19,2 \times 10^{-3})} = 10 \text{ mol/m}^3 = 10^2 \text{ mol/L}$$

$$= pK_{a2} < pK_{a1} \approx 8,7 \text{ بحسب } pK_a$$

$$K = \frac{[C_6H_5O^-][NH_4^+]}{[C_6H_5O^-][NH_3]}$$

تصير ونفترض على $[H_3O^+]$:

$$K = \frac{[C_6H_5O^-]_g [NH_4^+] [H_3O^+]_g}{[C_6H_8O_6]_g [NH_3]_g [H_3O^+]_g} = \frac{[C_6H_5O^-]_g [H_3O^+]_g}{[C_6H_8O_6]_g} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]_g [H_3O^+]_g}$$

$$K = K_{a_1} \times \frac{1}{K_{a_2}} \rightarrow K = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}}$$

$$K = \frac{10^{-4,1}}{10^{-9,2}} = 1,26 \times 10^5$$

نلاحظ أن $K > 10^4$ ، سنتنتج أن تفاعل حمض الأسكوربيك مع الشتادر تام ، بـ محلول التقدّم ؟

		$C_6H_8O_6 + NH_3 \rightleftharpoons C_6H_5O^- + NH_4^+$			
البداية	$x=0$	2×10^{-4}	10^{-4}	0	0
العافية	x	$2 \times 10^{-4} - x$	$10^{-4} - x$	x	x
محضية	$2x$	$2 \times 10^{-4} - 2x$	$10^{-4} - 2x$	$2x$	$2x$

ـ الترکيب المتریج في فحمة التفاعل ؟
اعتماداً على محلول التقدّم ،

$$\eta_p(NH_4^+) = 2x = 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\eta_p(C_6H_5O^-) = x = 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\eta_p(C_6H_8O_6) = 2 \times 10^{-4} - x = 2 \times 10^{-4} - 10^{-4} = 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\eta_p(NH_3) = 0$$

ـ ابتدأ بـ pH المتریج بيساوي 4,1

$\eta_p(C_6H_8O_6) = \eta_p(C_6H_5O^-)$ لاحظ .
ويمكن أن $C_6H_5O^-$ ، $C_6H_8O_6$ موجودين في نفس محلول أي
نقط الحجم يكون :

$$[C_6H_8O_6]_g = [C_6H_5O^-]_g \rightarrow \frac{[C_6H_5O^-]_g}{[C_6H_8O_6]_g} = 1$$

$$K_{a_2} = \frac{[C_6H_5O^-]_g [H_3O^+]_g}{[C_6H_8O_6]_g} = \frac{[C_6H_5O^-]_g \times [H_3O^+]_g}{[C_6H_8O_6]_g}$$

ولدينا :

$$K_{a_2} = 1 \cdot [H_3O^+]$$

$$-\log K_{a_2} = -\log [H_3O^+] \rightarrow pH = pK_{a_2} = 4,1$$

ومن جهة أخرى .
 $[NH_4^+]_g > [NH_3]_g$

اذن الصفة الغالبة هي الصفة المحضية