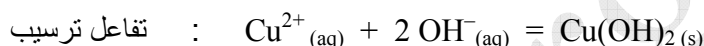


حسب الطبعة الجديدة 2010 - 2011

التمرين 01

التفاعل حمض - أساس هو التفاعل الذي يتم فيه تبادل البروتونات H^+ بين الحمض والأساس .



بين حمض الإيثانويك والميثان أمين .
 $CH_3NH_{2(aq)} + CH_3COOH_{(aq)} = CH_3NH_3^{+}_{(aq)} + CH_3COO^{-}_{(aq)}$: تفاعل حمض - أساس لأنه حدث تبادل بروتون H^+



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

$C_6H_5COOH_{(l)} + H_2O_{(l)} = C_6H_5COO^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$: تفاعل حمض أساس لأنه حدث تبادل بروتون H^+ بين حمض البنزين والماء .

التمرين 02

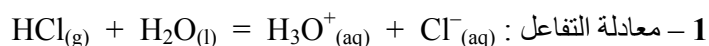
1 - بتطبيق العلاقة $pH = -\log [H_3O^+]$ أو العلاقة العكسية لها $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ نملأ الجدول :

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



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

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

$$[H_3O^+] = \frac{n_{H_3O^+}}{V} = \frac{0,1}{1} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{تركيز شوارد الهيدرونيوم في المحلول :}$$

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

ملاحظة : التركيز $[H_3O^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ يفوق حدود مجال تطبيق العلاقة $pH = -\log [H_3O^+]$. لكن تماشياً مع معطيات

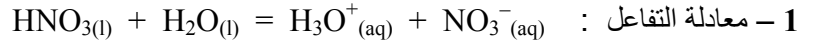
التمارين نعتبر الخطأ مهماً ونواصل حلول التمارين الأخرى على أساس أن المحاليل ممددة إذا كان $[H_3O^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ، وهذا ما

تفعله يوم الامتحان ، احسب pH بأية قيمة لتركيز H_3O^+ تعطى لك .

3 - بما أن الحمض قوي فإن $n_{HCl} = n_{H_3O^+}$ ، ولدينا 10^{-2} mol ، ولدينا $10^{-2} \times 1 = 10^{-2} \text{ mol}$ ، 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



2 - اعتبرنا حمض الأزوت قويا ، أي أن $C = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ mol/L}$

$$pH = -\text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log} 0,1 = 1$$

3 - الحمض قوي ، إذن $n_{\text{H}_3\text{O}^+}$ لا يتغير عندما نمدد المحلول بالماء .

ليكن $[\text{H}_3\text{O}^+]_1$ هو التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم قبل التمديد و $[\text{H}_3\text{O}^+]_2$ هو التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم بعد التمديد .

$$V_2 = 90 + 10 = 100 \text{ mL} , \quad V_1 = 10 \text{ mL} , \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_1 V_1 = [\text{H}_3\text{O}^+]_2 V_2$$

$$\text{نستنتج : } [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{10} = \frac{0,1}{10} = 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \text{و بتطبيق العلاقة } pH = -\text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{نجد } pH = 2$$

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 $[\text{H}_3\text{O}^+] = C$ فإن الحمض قوي .

إذا كان $[\text{H}_3\text{O}^+] < C$ فإن الحمض ضعيف .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,9} = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

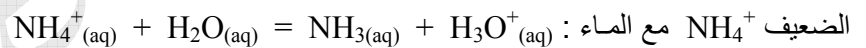
هذه القيمة تساوي تركيز الحمض ، ومنه التفاعل تام .

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

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] = C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{أي}$$

القوة التي نتكلم عنها هنا هي قوة تفاعل شاردة الأمونيوم NH_4^+ مع الماء .

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

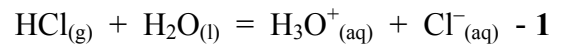


$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6,2} = 6,3 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \text{وبمقارنة } [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ مع } \text{NH}_4\text{Cl} \text{ نحكم على أن التفاعل غير تام .}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH} = 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{هذه القيمة تساوي تركيز الحمض ، ومنه التفاعل تام .}$$

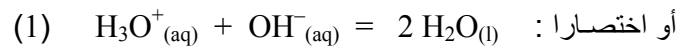
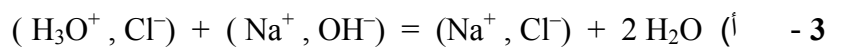
2 - التفاعل تام معناه الحمض قوي ، وبالتالي : حمض الإيثانويك ضعيف ، شاردة الأمونيوم حمض ضعيف ، حمض الأزوت قوي .

التمرين 06



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

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



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

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

نحسب عدد مولات H_3O^+ الموجودة في محلول حمض كلور الهيدروجين :

$$n(H_3O^+) = C_a V_a = 10^{-3} \times 0,1 = 10^{-4} \text{ mol}$$

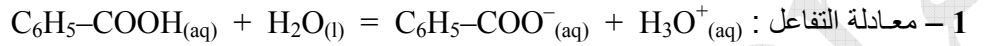
حسب التفاعل (1) ، فإن مولا واحدا من H_3O^+ يتفاعل مع مول واحد من OH^- . إذن عدد مولات شوارد H_3O^+ الباقية بعد التفاعل

$$n'(H_3O^+) = 10^{-4} - 0,5 \times 10^{-4} = 0,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$
 هي :

$$[H_3O^+] = \frac{n'(H_3O^+)}{V_a + V_b} = \frac{0,5 \times 10^{-4}}{0,15} = 3,3 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$$

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

التمرين 07



2 - حتى نتأكد أن التفاعل غير تام نحسب التركيز المولي لشوارد الألكسونيوم $[H_3O^+]$ ونقارنها مع التركيز C .

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,95} = 1,12 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$$
 لدينا $C = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol / L}$ ، ولدينا

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

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

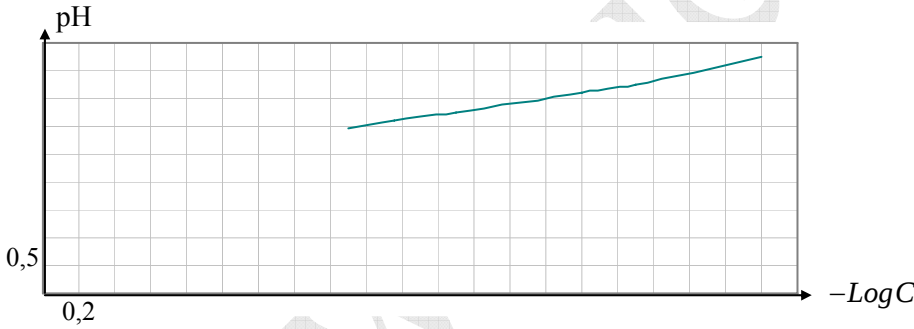
pH	2,95	3,10	3,25	3,60	3,75	4,25	4,50	5,10
$-\text{Log } C$	1,70	1,96	2,30	3,00	3,30	4,00	4,30	5,00

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

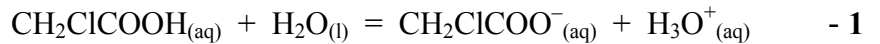
نلاحظ أن في كل محلول يكون $pH > -\text{Log } C$ ، ونعلم أن $pH = -\text{Log } [H_3O^+]$ ، وبالتالي :

$-\text{Log } [H_3O^+] > -\text{Log } C$ ، ومنه $\text{Log } [H_3O^+] < \text{Log } C$ ، وهذا يؤدي لنتيجة ضعف الحمض $[H_3O^+] < C$.

4 - البيان $pH = -\text{Log } C$



التمرين 8



2 - جدول التقدم :

$CH_2ClCOOH_{(aq)} + H_2O_{(l)}$	$=$	$CH_2ClCOO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$	
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

لتعيين التقدم النهائي نضع $CV - x_{\max} = 0$ لأن الحمض هو المتفاعل المحد ، ومنه :

$$x_{\max} = CV = 10^{-2} \times 20 \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

3 - **تصحيح** : pH = 2,4 (ليس pH = 2,37) . لا نبقى على الرقم الثاني بعد الفاصلة في قيمة الـ pH إلا إذا كان عبارة عن 5
التقدم النهائي هو كمية مادة H_3O^+ في نهاية التفاعل ، أي :

$$x_f = n(H_3O^+) = [H_3O^+] \times V = 10^{-pH} \times V = 10^{-2,4} \times 20 \times 10^{-3} = 7,9 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

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

التمرين 09

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

$$n(HI) = \frac{m}{M} = \frac{28}{128} = 0,22 \text{ mol} \quad (\text{HI هي الكتلة المولية ليود الهيدروجين } 128 \text{ g/mol})$$

$$(1) \quad \rho = \frac{m'}{V} \quad \text{حيث } V \text{ حجما } S_0 \text{ تكافئ}$$

ولدينا $d = \frac{\rho}{\rho_e}$ ، $\rho_e = 1 \text{ g/cm}^3$ ، وهي الكتلة الحجمية للماء ، ومنه $\rho = d \times \rho_e = 1,26 \times 1 = 1,26 \text{ g/cm}^3$

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

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

2 - عند التمديد لا يتغير عدد مولات HI ، أي : $n_0(HI) = n(HI)$ ، حيث :

$$n_0(HI) = C_0 V_0 \quad \text{ : عدد المولات قبل التمديد ، } n(HI) = CV \quad \text{ : عدد المولات بعد التمديد .}$$

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

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 $n_1(HI) = n_2(HI)$ ، أي : $C_1 V_1 = C_2 V_2$ ، ومنه :

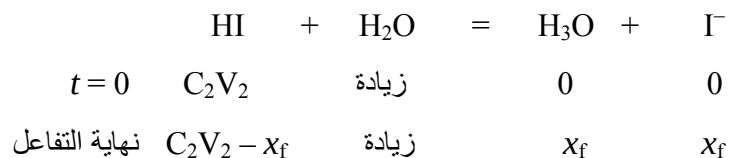
$$C_2 = \frac{0,05 \times 5}{200} = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ب) **تعديل** : pH المحلول S_2 يساوي 2,90 . احسب نسبة التقدم النهائي للتفاعل بين الحمض والماء . هل يمكن اعتبار التفاعل

تمامًا ؟

$$(2) \quad \tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[H_3O^+] \times V_2}{C_2 V_2} = \frac{[H_3O^+]}{C_2} \quad \text{الجواب : لدينا نسبة التقدم النهائي}$$

نكتب معادلة التفاعل وننشئ جدول التقدم لكي نبين أن $x_f = n(H_3O^+)$ ، ولدينا $x_{\max} = C_2 V_2$



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

المزيد : 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



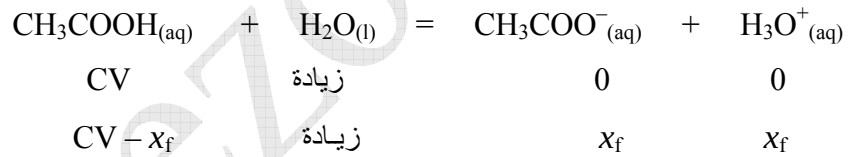
$$-2 \quad \tau = \frac{x_f}{x_{max}} \text{ هي النسبة النهائية للتقدم} \quad (1)$$

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

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

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

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



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 عدد مولات الحمض قبل التمديد ، C_2V_2 عدد المولات بعد التمديد .

مع العلم أن $C_2 = [CH_3COOH]_0$

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

$$(ب) \quad [H_3O^+] = [CH_3COO^-] \quad , \quad \sigma_2 = \lambda_1 [H_3O^+] + \lambda_2 [CH_3COO^-] = [CH_3COO^-] (\lambda_1 + \lambda_2)$$

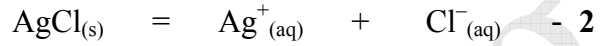
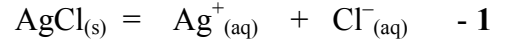
تصحيح : القيمة الصحيحة لـ σ_2 هي $1,55 \, mS \cdot m^{-1}$ (ليس $1,2 \, mS \cdot m^{-1}$ ، لأن هذه القيمة لا توافق التركيز المولي بعد التمديد)

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

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

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

التمرين 11



$$n_0 \quad 0 \quad 0$$

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

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

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

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

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

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

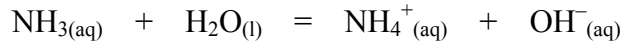
التمرين 12



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

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

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



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

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

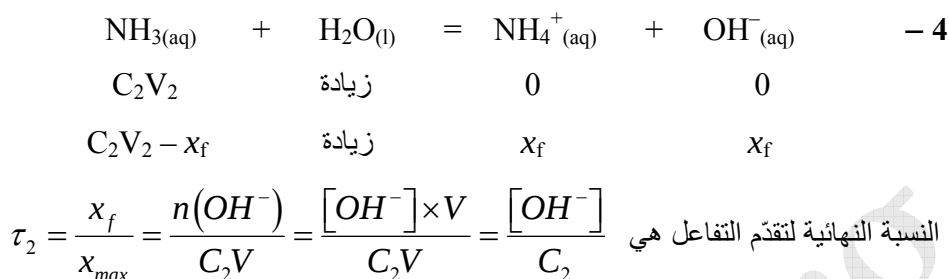
$$\tau_1 = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{n(OH^-)}{x_{max}} = \frac{[OH^-] \times V_1}{C_1 V_1} = \frac{[OH^-]}{C_1} = \frac{1,26 \times 10^{-3}}{0,1} = 1,26 \times 10^{-2}$$

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

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 $C_2 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.



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

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

التمرين 13

1 - معادلة تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

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 :

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

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

المحلول S_2 :

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

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

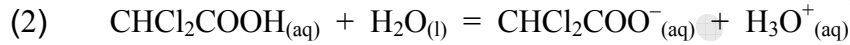
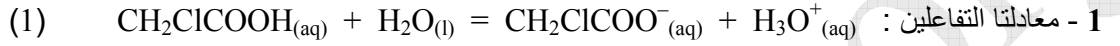
المحلول S₃ :

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

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

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

التمرين 14



تصحیح : $\sigma_1 = 0,121 \text{ S m}^{-1}$ (ليس $\sigma_1 = 0,167 \text{ mS m}^{-1}$) ، $\sigma_2 = 0,33 \text{ S m}^{-1}$ (ليس $\sigma_2 = 0,33 \text{ mS m}^{-1}$)

2 - بالنسبة للحمض $CH_2ClCOOH$:

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

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

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

: بالنسبة للحمض $CHCl_2COOH$

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

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

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

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

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

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

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

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 معين ، ثابت التوازن لا يتغير مهما كان التركيز المولي
إذا أردنا المقارنة بين محلولين لحمضين مختلفين لهما نفس التركيز المولي C ، فإن الذي يوافق تفاعله مع الماء أكبر قيمة لثابت التوازن هو الذي تكون له أكبر قيمة لنسبة التقدم النهائي .

التمرين 15



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 : **عين 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 $\sigma = [H_3O^+] (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-})$ (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 .

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

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

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

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

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

$$pH = \frac{1}{2}(14 + pK_A + \log C) \quad (\text{لست مطالب بها})$$

حيث C هو التركيز المولي للأساس الضعيف (الممدد) ، pK_A هي

القيمة الخاصة بالثنائية أساس/ حمض (في مثالنا الثنائية هي NH_4^+ / NH_3 و $pK_A = 9,2$ في الدرجة 25°C) .

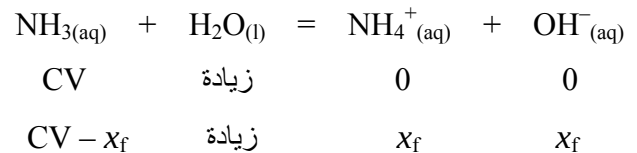
نعوض فنجد $pH = 10,6$ ، ثم نستنتج التركيز المولي لشوارد الهيدروكسيد في المحلول :

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

$$\sigma = [OH^-] (\lambda_{OH^-} + \lambda_{NH_4^+}) = 4 \times 10^{-4} \times 10^3 (20 + 7,35) \times 10^{-3} = 10,9 \times 10^{-3} \text{ S}$$

من جهة أخرى لدينا :

وبهذه الطريقة حسبنا كل القيم الأخرى للناقلية النوعية . وهناك الطريقة الأخرى التي تعتمد على قيمة pK_A الثنائية NH_4^+ / NH_3 .



من جدول التقدم نستنتج أن $x_f = n(OH^-)$ ، ولدينا $[OH^-] = [NH_4^+]$ لأن $[H_3O^+]$ مهمل .

لتعيين تركيزي الشاردين OH^- و NH_4^+ نكتب عبارة الناقلية النوعية للمحلول :

$$\sigma = \lambda_{OH^-} [OH^-] + \lambda_{NH_4^+} [NH_4^+] + \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] = \lambda_{OH^-} [OH^-] + \lambda_{NH_4^+} [NH_4^+]$$

$$\sigma = [OH^-] (\lambda_{OH^-} + \lambda_{NH_4^+})$$

المحلول الأول :

$$[OH^-] = [NH_4^+] = \frac{\sigma_1}{\lambda_{OH^-} + \lambda_{NH_4^+}} = \frac{10,9 \times 10^{-3}}{27,35 \times 10^{-3}} = 0,4 \text{ mol} / m^3 = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol} / L$$

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

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

، وهذا يؤكد سبب إهماله .

المحلول الثاني :

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

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

المحلول الثالث :

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

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

النسبة النهائية للتقدم في كل محلول :

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

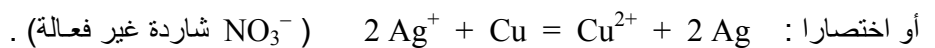
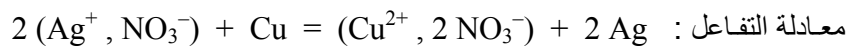
$$\tau_1 = \frac{4 \times 10^{-4}}{10^{-2}} = 0,04 \quad \text{المحلول الأول :}$$

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

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

مما تكون نسبة التقدم النهائية أكبر .

التمرين 17

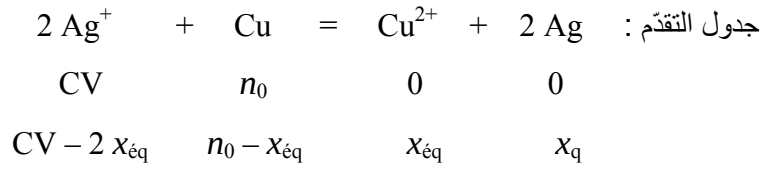


للمزيد : ذرة النحاس بإمكانها تقديم الإلكترونات لشوارد الفضة حسب الكمون النظامي المعطى في جدول الكمونات النظامية في

الوحدة الأولى .

$$1 - \text{كسر التفاعل :} \quad Q_r = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} \quad , \quad \text{تركيزا Cu و Ag لا يظهران في عبارة } Q_r \text{ لأنها صلبان .}$$

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



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

ولدينا من جدول التقدّم $n(Cu^{2+}) = x_{\text{éq}}$ ، وبالتالي $[Cu^{2+}] = \frac{x_{\text{éq}}}{V}$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

التمرين 18

1 - معادلة التفاعل : $(2 \text{Na}^+, \text{SO}_3^{2-})_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + (\text{Na}^+, \text{HSO}_3^-)_{(\text{aq})}$

أو اختصارا : $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{HSO}_3^-$

- 2

$\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} = \text{HSO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$			
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

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_3^{2-}][\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{0 \times 0}{C_1 \times C_2} = 0 \quad - 3$$

$$(1) \quad Q_{r,f} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f [\text{HSO}_3^-]_f}{[\text{SO}_3^{2-}]_f [\text{CH}_3\text{COOH}]_f} = \frac{x_f^2}{(C_1V_1 - x_f) \times (C_2V_2 - x_f)} \quad - 4$$

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

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

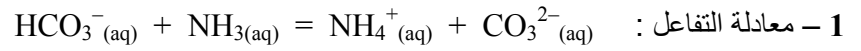
$$Q_{r,f} = \frac{x_f^2}{(x_{\max} - x_f)^2} = \left(\frac{x_f}{x_{\max} - x_f} \right)^2 = \left(\frac{x_f}{x_f \left(\frac{x_{\max}}{x_f} - 1 \right)} \right)^2 = \left(\frac{1}{\frac{1}{\tau} - 1} \right)^2$$

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

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

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

التمرين 19



2 - جدول التقدّم :

$\text{HCO}_3^- (\text{aq})$	+	$\text{NH}_3 (\text{g})$	=	$\text{NH}_4^+ (\text{aq})$	+	$\text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$
$C_1 V_1$		$C_2 V_2$		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
$C_1 V_1 - x_m$		$C_2 V_2 - x_m$		x_m		x_m

$$Q_r = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-][\text{NH}_3]} \quad - 3$$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-][\text{NH}_3]} = \frac{0 \times 0}{C_1 \times C_2} = 0$$

$$(1) \quad Q_{r,f} = K = \frac{x_f^2}{(C_1 V_1 - x_f)(C_2 V_2 - x_f)} \quad - 4$$

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 $C_1 V_1 = 2,25 x_{\max}$

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

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

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

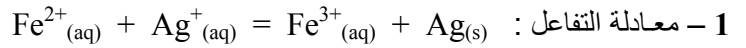
$$\tau^2 = Q_{r,f} (2,25 - 3,25 \tau + \tau^2)$$

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

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

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

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

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

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 التقدم (x) لـ Fe^{2+} و Ag^{+} وننقصه من Fe^{3+} ، وبالتالي تنمو الجملة نحو اليسار .

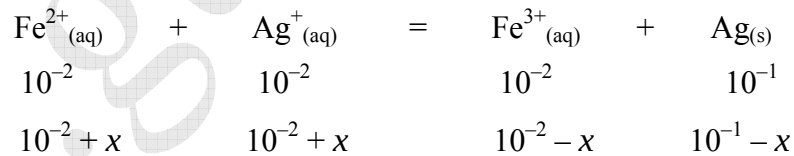
الحالة 2 : وجدنا $Q_r < K$ ، إذن الجملة غير متوازنة ، فلكي يصبح $Q_r = K$ يجب أن تنمو لكي يزداد Q_r ، فمن أجل هذا الغرض يجب أن يزداد البسط في العلاقة (1) وينقص المقام . معنى هذا يجب أن نضيف التقدم (x) لـ Fe^{3+} وننقصه من Fe^{2+} و Ag^{+} ، وبالتالي تنمو الجملة نحو اليمين .

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 :



عند التوازن يكون كسر التفاعل مساوياً لثابت التوازن ، وبالتالي : $K = \frac{10^{-2} - x}{(10^{-2} + x)^2} = 3,2$

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

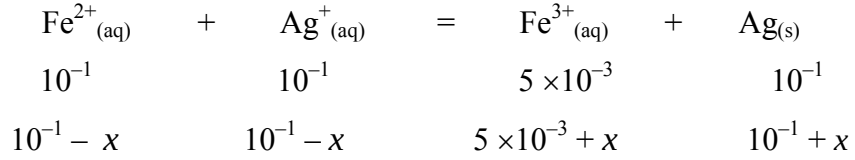
بحل هذه المعادلة من الدرجة الثانية نجد جذرين هما : $x_1 = 8,75 \times 10^{-3}$ و $x_2 = -0,34$ (مرفوض لأنه سالب)

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

التركيب النهائي للوسط :

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

الحالة الثانية :



عند التوازن يكون كسر التفاعل مساويا لثابت التوازن ، وبالتالي : $K = \frac{5 \times 10^{-3} + x}{(10^{-1} - x)^2} = 3,2$

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

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

1 - معادلة التفاعل : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$

2 - جدول التقدم :

$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$
$C_0 V_0$		زيادة		0		0
$C_0 V_0 - x$		زيادة		x		x
$C_0 V_0 - x_f$		زيادة		x_f		x_f
$C_0 V_0 - x_m$		زيادة		x_m		x_m

من جدول التقدم نستنتج $x_f = n(\text{H}_3\text{O}^{+})$ ، ولدينا $x_{\text{max}} = C_0 V_0$

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

- 3

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

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]_f \times [\text{CH}_3\text{COO}^{-}]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} \quad \text{ثابت الحموضة} \quad - 4$$

$$(1) \quad K_A = \frac{C_0^2 \times \tau^2}{C_0 (1 - \tau)} = C_0 \frac{\tau^2}{1 - \tau}$$

5 - أ) إتمام الجدول :

C_0 (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
$X = \frac{1}{C_0} (L / mol)$	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 $Y = a X$ ، حيث $a = K_A$



من أجل حساب ثابت الحموضة K_A نأخذ مثلا النقطتين :

($y_1 = 16,7 \times 10^{-4}$ ، $X_1 = 100$ L/mol) و ($y_2 = 33,2 \times 10^{-4}$ ، $X_2 = 200$ L/mol)

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

التمرين 22

- 1

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

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

عدد مولات حمض البروبانويك (C_2H_5COOH) n_0 لا يتغير عندما نضيف الماء ، أي $CV = C_0V_0$ حيث V'_0 هو الحجم الذي نأخذه من المحلول S_0 ونضيف له الماء .

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

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}

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

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

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

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

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

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

(أ) كيفية قياس الناقلية النوعية :

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

لما نغمر المسبار في المحلول المراد قياس ناقليته النوعية نقرأ على شاشة الجهاز قيمة الناقلية النوعية مقدرة بـ $S.m^{-1}$.

- **الطريقة الثانية :** نستعمل خلية قياس الناقلية لقياس 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) .

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

أن K هو ثابت الخلية وقيمه مسجلة على الجهاز .

(ب) يجب أن نستعمل محاليل ممددة (من الأفضل أن يكون تركيزها محصورا بين 10^{-2} mol/L و 10^{-3} mol/L) ، لأن إذا كان

المحلول مركزا فإن الناقلية المولية الشاردية (λ) تصبح تتعلق بتركيز المحلول ، وبالتالي تصبح العلاقة التي نطبقها $\sigma = \lambda C$ غير

دقيقة ، أما إذا كان المحلول ممددا فإن λ تكون مستقلة عن التركيز المولي للمحلول .

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 .

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

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

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

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

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

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