

تمرین ۱

نحضر محلولاً مائياً لحمض الميثانويك ترکیزه المولی $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ، وذلك بإضافة الحمض الحالص إلى الماء المقطر.

$$\text{نعطي: } pK_A(\text{HCOOH / HCOO}^-) = 3,74$$

۱- ما الخطوات التي يجب اتباعها لتحديد منحى التطور التلقائي لمجموعة كيميائية؟

۲- في أي منحى تتطور المجموعة؟

حل

۱- الخطوات التي يجب اتباعها لتحديد المنحى التلقائي لتطور مجموعة كيميائية:

- كتابة معادلة التفاعل

- حساب خارج التفاعل في الحالة البدئية

- مقارنة خارج التفاعل وثابتة التوازن

• إذا كان $K < Q_{r,i}$ فإن المجموعة تتطور في المنحى المباشر لمعادلة التفاعل.

• إذا كان $K > Q_{r,i}$ فإن المجموعة تتطور في المنحى غير المباشر لمعادلة التفاعل.

• إذا كان $K = Q_{r,i}$ فإن المجموعة لا تتطور (حالة توازن).

2- تحديد منحى تطور المجموعة

- معادلة ذوبان الحمض في الماء



$$Q_{r,i} = \frac{[\text{HCOO}^-]_i [\text{H}_3\text{O}^+]_i}{[\text{HCOOH}]_i} \quad \text{- تحديد قيمة خارج التفاعل في الحالة البدئية.}$$

$Q_{r,i} = 0$ لأن تركيز النوعين HCOO^- و H_3O^+ منعدم في الحالة البدئية.

- حساب ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التفاعل (1)

$$K = \frac{[\text{HCOO}^-]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{HCOOH}]_{eq}} = K_A = 10^{-pK_A}$$

$$K = 10^{-3,74} \approx 1,8 \cdot 10^{-4}$$

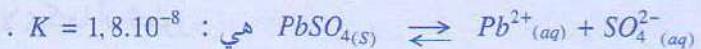
لدينا: $K < Q_{r,i}$ ، وبالتالي تتطور المجموعة الكيميائية في المنحى المباشر لمعادلة التفاعل، أي منحى تفكك الحمض.

تمرین ۲

نرج حجماً $V_1 = 100 \text{ mL}$ من محلول I لنترات الرصاص $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ترکیزه المولی $c_1 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ و حجماً

$V_2 = 400 \text{ mL}$ من محلول II لكبريتات الصوديوم Na_2SO_4 ترکیزه المولی $c_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التفاعل التالي:

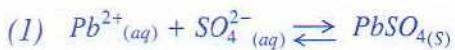


يُبين أنه يتكون راسب لكبريتات الرصاص.

حل

تحديد منحى تطور المجموعة الكيميائية

تفاعل أيونات الرصاص $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ مع أيونات الكبريتات $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ وفق المعادلة (1).



$$K' = \frac{1}{[Pb^{2+}]_{eq} [SO_4^{2-}]_{eq}} = \frac{1}{K} = \frac{1}{1,8 \cdot 10^{-8}} \approx 5,6 \cdot 10^7$$

$$Q_{r,i} = \frac{1}{[Pb^{2+}]_i [SO_4^{2-}]_i}$$

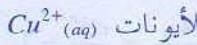
$$[SO_4^{2-}] = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \quad \text{و} \quad [Pb^{2+}]_i = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}$$

$$Q_{r,i} = \frac{(V_1 + V_2)^2}{(c_1 \cdot V_1) \cdot (c_2 \cdot V_2)} = \frac{(500 \cdot 10^{-3})^2}{(3 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1) \cdot (5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,4)} \approx 4,2 \cdot 10^5$$

لدينا $K' < Q_{r,i}$ ، إذن تطور المجموعة الكيميائية في المنهي المباشر لمعادلة التفاعل (I) ، أي منحى ترسيب كبريتات الرصاص.

تمرین (3)

نضيف $2g$ من الزنك إلى حجم $100mL = V$ من محلول مائي لكبريتات النحاس (II) ذي التركيز المولى $c = 0,1 mol \cdot L^{-1}$.



نحرك الخليط، فنلاحظ اختفاء اللون الأزرق المميز للأيونات Cu^{2+} .

ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة تفاعل الزنك مع أيونات النحاس (II) ، هي $K = 4,6 \cdot 10^{36}$.

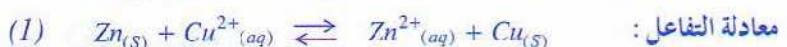
1- اكتب نصفي معادلة تفاعل الأكسدة - اختزال بالنسبة لكل من للمزدوجين $Zn^{2+}(aq)$ / $Zn_{(s)}$ و $Cu^{2+}(aq)$ / $Cu_{(s)}$. واستنتج المعادلة الحصيلة.

2- احسب خارج التفاعل في الحالة البدئية، ثم حدد كيف تتطور المجموعة.

3- احسب نسبة التقدم النهائي α . ماذا تستنتج؟

حل

1- معادلة التفاعل الخاصل ومنحى تطور المجموعة الكيميائية



2- خارج التفاعل، في الحالة البدئية، المقرون بمعادلة التفاعل (I) .

$$Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i}$$

- في الحالة البدئية يكون تركيز الأيونات Zn^{2+} منعدما، أي $[Zn^{2+}]_i = 0$ وبالتالي $Q_{r,i} = 0$.

لدينا $K > Q_{r,i}$ ، إذن تطور المجموعة في المنهي المباشر لمعادلة التفاعل (I) ، أي منحى تكون أيونات الزنك Zn^{2+} وفلز النحاس.

3- تحديد نسبة التقدم النهائي للتفاعل

- الجدول الوصفي لتطور المجموعة

$Zn_{(S)}$	$+ Cu^{2+}_{(aq)}$	\rightleftharpoons	$Zn^{2+}_{(aq)}$	$+ Cu_{(S)}$	معادلة التفاعل
كميات المادة (mol)				التقدم	الحالة
بوفرة	$c.V$	0	0	0	البدئية
بوفرة	$c.V - x_{eq}$	x_{eq}	x_{eq}	x_{eq}	التوازن

$$[Cu^{2+}]_{eq} = \frac{c \cdot V - x_{eq}}{V} \quad \text{و} \quad [Zn^{2+}]_{eq} = \frac{x_{eq}}{V}$$

حسب الجدول الوصفي لدينا

ثابتة التوازن المقرنة بمعادلة التفاعل (1) :

$$K = \frac{[Zn^{2+}]_{eq}}{[Cu^{2+}]_{eq}} = \frac{x_{eq}}{c \cdot V - x_{eq}}$$

نستَّجْ أَنْ :

النقدم الأقصى هو :

نسبة التقدم النهائي للتفاعل :

$\tau = 1$ ، إذن التفاعل (I) كلي ، مما يفسر اختفاء اللون الأزرق المميز للأيونات $Cu^{2+}_{(aq)}$.

تمرين ٤

نتوفر على حجم $V_1 = 0,25L$ من محلول مائي لحمض الميثانويك تركيزه المولاري $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} mol.L^{-1}$

نقيس pH_1 المحلول S_1 ، عند $25^\circ C$ ، فجده : 2,9

1.1/ احسب ثابة التوازن K المقرونة بمعادلة التفاعل بين حمض الميثانويك والماء.

$$r = \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} \quad 1.2 - \text{احسب النسبة}$$

2- توفر كذلك على حجم $0,1L$ من محلول S_2 لحمض الكلوريدريك تركيزه المولى $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$

نقيس pH_2 المخلول S_2 ، عند $25^\circ C$ ، فنجد :

2.1- احسب نسبة التقدم النهائي للتفاعل بين حمض الكلوريدريك والماء.

2.2- هل توجد ثابتة توازن مفرونة بهذا التفاعل؟

2.3- نصب المخلول S_2 في المحلول S_1 ، ما هو المنحى التلقائي للتفاعل الحاصل؟

$$pK_A(HCOOH / HCOO^-) = 3,75 \text{ : نعطى}$$

حل

١.١/١ . معادلة التفاعل حمض - قاعدة الذي يحدث بين حمض المثانويك والماء



يعبر عن ثابتة التوازن المفرونة بمعادلة التفاعل (I) كالتالي :

أي أن :

1.2 - حساب النسبة r

$$r = \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{K_A}{[H_3O^+]} \quad \text{لدينا : } K_A = \frac{[HCOO^-][H_3O^+]}{[HCOOH]}$$

$$r = 10^{(pH_1 - pK_A)} = 10^{(2.9 - 3.75)} \approx 0.14 \quad \text{أي أن :}$$

2.1/2 - حساب نسبة التقدم النهائي للتفاعل

معادلة التفاعل حمض - قاعدة الذي يحدث بين حمض الكلوريدريك والماء



حساب نسبة التقدم النهائي للتفاعل ننشئ الجدول الوصفي لتطور المجموعة.

$HCl_{(g)}$	+	$H_2O_{(l)}$	\rightleftharpoons	$H_3O^+_{(aq)}$	+	$Cl^-_{(aq)}$	معادلة التفاعل
				كميات المادة (mol)			الحالة
				البداية	التقدم	النهاية	الحالة
$c_2 \cdot V_2$		بوفرة		0	0	0	البداية
$c_2 \cdot V_2 - x_f$		بوفرة		x_f	x_f	x_f	النهاية

التقدير الأقصى هو : $x_{\max} = c_2 \cdot V_2$ لأن الماء موجود بوفرة

حسب الجدول الوصفي ، لدينا في الحالة النهاية : $[H_3O^+] = [H_3O^+] \cdot V_2$

$$\tau = \frac{10^{-2}}{10^{-2}} = \tau ; \quad \text{أي أن : } 1 = \tau \quad \text{نسبة التقدم النهائي للتفاعل هي :}$$

بما أن $\tau = 1$ ، فإن التحول الحاصل كلي .

2.2 - لا توجد المجموعة في حالة توازن لأن التفاعل HCl يختفي كليا ، وبالتالي لا يمكن إقرار ثابتة التوازن بالمعادلة (2).

2.3 - تحديد النحى التلقائي للتفاعل

كمية المادة البدئية للأيونات H_3O^+ الناجمة عن المحلولين S_1 و S_2 .

$$n(H_3O^+) = 10^{-pH_1} \cdot V_1 + 10^{-pH_2} \cdot V_2$$

- التركيز البدئي للأيونات H_3O^+ في الخليط .

$$[H_3O^+]_i = \frac{10^{-pH_1} \cdot V_1 + 10^{-pH_2} \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

$$[H_3O^+]_i = \frac{10^{-2.9} \cdot 250 + 10^{-2} \cdot 100}{250 + 100} \approx 3.75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{يعني :}$$

- عند إضافة المحلول S_2 إلى المحلول S_1 يكون التركيز البدئي في الخليط للتوزعين $HCOO^-$ و $HCOOH$

$$r = \frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i} = 0.14 \quad \text{بحيث :}$$

- يعبر عن خارج التفاعل ، في الحالة البدئية ، المقربون بمعادلة التفاعل (1) بالعلاقة :

$$Q_{r,i} = \frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i} \cdot [H_3O^+]_i = r \cdot [H_3O^+]_i$$

$$Q_{r,i} = 0.14 \cdot 3.75 \cdot 10^{-3} \approx 5.3 \cdot 10^{-4} \quad \text{ومنه :}$$

بما أن $K > Q_{r,i}$ ، فإن التحول (1) يتضاعف في المنحى المعاكس لمنحى تفكك الحمض $HCOOH$ في الماء.

نحضر الخليط التالي عزج :

- حجم $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ من محلول حمض الإيثانويك تركيزه $c_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- حجم $V_2 = 5,0 \text{ mL}$ من محلول كلورور الأمونيوم تركيزه $c_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- حجم $V_3 = 5,0 \text{ mL}$ من محلول إيثانوات الصوديوم تركيزه $c_3 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- حجم $V_4 = 10,0 \text{ mL}$ من محلول الأمونياك تركيزه $c_4 = 10,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

1- احسب خارج التفاعل في الحالة البدئية.

2- عين منحي تطور المجموعة.

معطيات : ثابتة الحمضية للمذدوجات المتدخلة في التفاعل :

$$pK_{A2} = 9,2 : NH_4^+ / NH_3$$

$$pK_{A1} = 4,8 : CH_3COOH / CH_3COO^-$$

حل

1- معادلة التفاعل



مباشرة بعد مراجعة المحاليل الأربعة لدينا :

$$n(CH_3COOH)_i = c_1 V_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \cdot 10,0 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(NH_4^+)_i = c_2 V_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \cdot 5,0 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(CH_3COO^-)_i = c_3 V_3 = 5,0 \cdot 10^{-2} \cdot 5,0 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(NH_3)_i = c_4 V_4 = 10,0 \cdot 10^{-2} \cdot 10,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 = 3,0 \cdot 10^{-2} L$$

الحجم الكلي للمحلول هو :

$$[CH_3COOH]_i = \frac{2,0 \cdot 10^{-4}}{3,0 \cdot 10^{-2}} = 6,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{إذن :}$$

$$[NH_4^+]_i = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{3,0 \cdot 10^{-2}} = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[CH_3COO^-]_i = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{3,0 \cdot 10^{-2}} = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[NH_3]_i = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{3,0 \cdot 10^{-2}} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$Q_{r,i} = \frac{[CH_3COO^-]_i [NH_4^+]_i}{[CH_3COOH]_i [NH_3]_i} = \frac{8,33 \cdot 10^{-3} \cdot 8,33 \cdot 10^{-3}}{6,67 \cdot 10^{-3} \cdot 3,33 \cdot 10^{-2}} = 0,312 \quad \text{خارج التفاعل في الحالة البدئية هو :}$$

2- منحي تطور المجموعة

لتعيين منحي تطور المجموعة نقارن $Q_{r,i}$ بثابت التوازن K ، المقرنة معادلة التفاعل.

$$K = \frac{[NH_4^+]_{eq} [CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq} [NH_3]_{eq}} = \frac{[CH_3COO^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} \cdot \frac{[NH_4^+]_{eq}}{[NH_3]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}$$

$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-pK_{A1}}}{10^{-pK_{A2}}} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-9,2}} = 2,51 \cdot 10^4$$

نلاحظ أن $K < Q_{r,i}$ ، إذن حسب معيار التطور التلقائي، تطور المجموعة في المنحى المباشر لمعادلة التفاعل أي من اليسار نحو اليمين.

ćمرين 6

لتكون المجموعة المخلصة بمزج :

- $V_1 = 10\text{mL}$ من محلول حمض الإيثانويك CH_3COOH تركيزه $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- $V_2 = 10\text{mL}$ من محلول يحتوي على أيونات الإيثانوات CH_3COO^- تركيزها $c_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- $V_3 = 10\text{mL}$ من محلول حمض الميثانويك HCOOH تركيزه $c_3 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- $V_4 = 20\text{mL}$ من محلول يحتوي على أيونات الميثانوات HCOO^- تركيزها $c_4 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- 1- اكتب معادلة التفاعل الذي يمكن أن يحدث بين حمض الإيثانويك وأيونات الميثانوات.
- 2- احسب ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة هذا التفاعل.
- 3- كيف تتطور المجموعة ؟ علل الجواب.
- 4- أنجز الجدول الوصفي لنطورة المجموعة.
- احسب نسبة التقدم النهائي للتفاعل. ماذا تستنتج ؟
- 5- احسب النسبة $r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}}$
- 6- احسب pH الخليط.

$$\text{نعطي : } pK_{A1}(\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-) = 3,8$$

$$pK_{A2}(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$$

حل

1- معادلة التفاعل حمض الإيثانويك وأيونات الميثانوات



2- حساب ثابتة التوازن

يعبر عن ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التفاعل (1) كالتالي :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} \cdot [\text{HCOOH}]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq} \cdot [\text{HCOO}^-]_{eq}}$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}} \cdot \frac{[\text{HCOOH}]_{eq}}{[\text{HCOO}^-]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}} = \frac{K_{A2}}{K_{A1}}$$

$$K = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = \frac{10^{-pK_{A2}}}{10^{-pK_{A1}}} = 10^{(pK_{A1} - pK_{A2})}$$

أو

أي أن :

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

نستنتج أن قيمة K هي :

3- منحى تطور المجموعة الكيميائية

حساب خارج التفاعل في الحالة البدئية

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$$

يعبر عن خارج التفاعل في الحالة البدئية بالعلاقة :

$$Q_{r,i} = \frac{[CH_3COO^-]_i \cdot [HCOOH]_i}{[CH_3COOH]_i \cdot [HCOO^-]_i}$$

$$Q_{r,i} = \frac{\left(\frac{c_2 \cdot V_2}{V}\right) \cdot \left(\frac{c_3 \cdot V_3}{V}\right)}{\left(\frac{c_1 \cdot V_1}{V}\right) \cdot \left(\frac{c_4 \cdot V_4}{V}\right)} = \frac{(c_2 \cdot V_2) \cdot (c_3 \cdot V_3)}{(c_1 \cdot V_1) \cdot (c_4 \cdot V_4)}$$

$$Q_{r,i} = \frac{(5 \cdot 10^{-3}) \cdot (10^{-2})}{(10^{-2}) \cdot (5 \cdot 10^{-2})} = 5 \cdot 10^{-2}$$

يعني :

ما أن $K < Q_{r,i}$ ، فإن المجموعة تتطور تلقائياً في المنحى المباشر لمعادلة التفاعل (I).

4- الجدول الوصفي لتطور المجموعة

معادلة التفاعل					
كميات المادة (mol)				التقدم	الحالة
$c_1 \cdot V_1$	$c_4 \cdot V_4$	$c_2 \cdot V_2$	$c_3 \cdot V_3$	0	البدئية
$c_1 \cdot V_1 - x_{eq}$	$c_4 \cdot V_4 - x_{eq}$	$c_2 \cdot V_2 + x_{eq}$	$c_3 \cdot V_3 + x_{eq}$	x_{eq}	التوازن

تركيز الخليط، بالمول، في الحالة البدئية للمجموعة :

$$n(CH_3COOH)_i = c_1 \cdot V_1 = 10^{-2} \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 10^{-4} mol$$

$$n(HCOO^-)_i = c_4 \cdot V_4 = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 10^{-3} mol$$

$$n(CH_3COO^-)_i = c_2 \cdot V_2 = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-5} mol$$

$$n(HCOOH)_i = c_3 \cdot V_3 = 10^{-2} \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 10^{-4} mol$$

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_{eq} \cdot [HCOOH]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq} \cdot [HCOO^-]_{eq}}$$

لدينا :

$$K = \frac{(5 \cdot 10^{-5} + x_{eq}) \cdot (10^{-4} + x_{eq})}{(10^{-4} - x_{eq}) \cdot (10^{-3} - x_{eq})} = 10^{-1}$$

أي أن :

$$0,9x_{eq}^2 + 2,6 \cdot 10^{-4}x_{eq} - 5 \cdot 10^{-9} = 0$$

نحصل على :

$$\Delta = b^2 - 4ac = 8,56 \cdot 10^{-8}$$

نحسب :

$$x_1 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} = 1,81 \cdot 10^{-5} mol$$

وبالتالي يكون الحالان هما :

$$x_2 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} = -3,07 \cdot 10^{-4} mol$$

يقصى الحل الثاني لأن تقدم التفاعل لا يمكن أن يكون سالبا.

المتفاعل المحد هو CH_3COOH لأن $n(CH_3COOH)_i < n(HCOO^-)_i$

وبالتالي فإن التقدم الأقصى هو : $x_{\max} = 10^{-4} \text{ mol}$

نسبة التقدم النهائي للتفاعل، عند التوازن هي :
ما أن $\tau < 1$ ، فإن التفاعل (1) غير كلي (محدود).

5 - حساب النسبة r

$$r = \frac{x_{eq}}{x_{\max}} = \frac{1,81 \cdot 10^{-5}}{10^{-4}} \approx 0,18 = 18\%$$

$$r = \frac{5 \cdot 10^{-5} + 1,81 \cdot 10^{-5}}{10^{-4} - 1,81 \cdot 10^{-5}} \approx 0,83$$

أي أن :

6 - حساب pH الخلط

لدينا :

$$pH = pK_{A2} + \log \frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}}$$

$$pH = pK_{A2} + \log r = 4,8 + \log 0,83$$

$$pH \approx 4,72$$

أي أن :