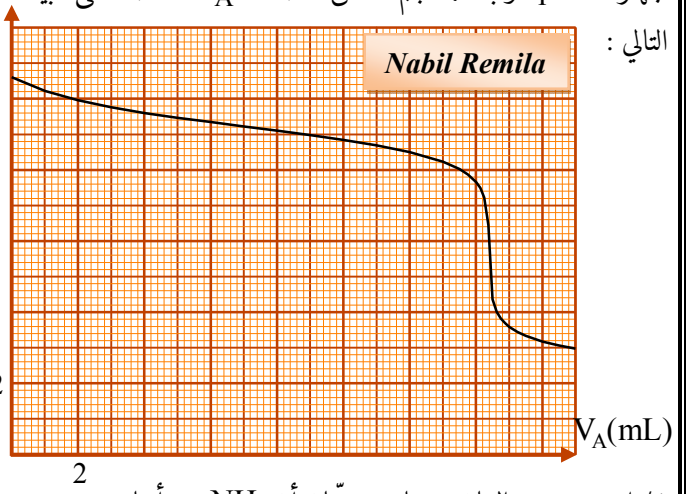
التمرين ❶

إن المحلول التجاري "S_0 أمونياك الكالي "هو محلول النشادر NH_3 يستعمل لتنظيف السجاد، وإزالة البقع الدهنية، وإحياء ألوان بعض الأنسجة .....

بهدف تحديد النسبة المئوية الكتلية لـ NH_3 في هذا المحلول قمنا بما يلي :

- خففنا المحلول التجاري 1000 مرة للحصول على محلول (S) .

- أجرينا عند درجة الحرارة $25°C$ معايرة حجم $V_B=20mL$ من المحلول (S) بواسطة محلول حمض كلور الماء $(H_3O^+ + C\ell^-)$ تركيزه المولي $C_A=0,015mol/L$ و تابعنا تطور pH الوسط التفاعلي بواسطة جهاز الـ pH متر بدلالة حجم الحمض المضاف V_A فتحصلنا على البيان التالي :



1/ استخرج من البيان، معيارين يبيّنان أن NH_3 هو أساس ضعيف

2/ اكتب معادلة تفاعل المعايرة.

3/ جد التركيز المولي C_B للمحلول S ، ثم استنتج C_0 تركيز للمحلول S_0.

4/ حدّد قيمة ثابت الحموضة pKa للثنائية NH_4^+/NH_3 .

5/ احسب ثابت التوازن K لتفاعل المعايرة . ماذا تستنتج ؟

6/ أحسب النسبة المئوية الكتلية لـ NH_3 في المحلول التجاري، علماً أن الكتلة الحجمية لهذا المحلول هي $\rho=0,92g/mL$

7/ ما هو حجم المحلول الحمضي المضاف حتى يكون: $[NH_4^+]=10[NH_3]$

6/ عند إضافة حجم V_A بين أن التقدم النهائي x_f يعطى بالعلاقة :

$$x_f=\frac{C_BV_B}{1+10^{pH-pKa}}$$

7/ أحسب تراكيز الأفراد الكيميائية في المزيج عند اضافة $V_A=9mL$

تعطي: الكتلة المولية للنشادر $M=17g/mol$

الكتلة الحجمية للماء $\rho_0=1g/mL$

التمرين ❷

I- لدينا محلولان مائيان لأساسين B_1 و B_2 . قمنا بقياس pH هذين المحلولين فوجدنا : $pH_1=13$ ، $pH_2=11,1$.

أخذنا من كل محلول حجما $V_b=10mL$ و أضفنا له حجما $V_e=90mL$ من الماء ، و حصلنا بذلك على المحلولين S_1 و S_2

قمنا بقياس pH هذين المحلولين فوجدنا : $pH'_1=12$ ، $pH'_2=10,6$

1-اشرح باختصار سبب نزول قيمتي pH المحلولين

2- أحد الأساسين هو أساس قوي ، تعرّف عليه معلّلا جوابك.

3- احسب التركيز المولي لمحلول الأساس القوي بعد التمديد.

II- عايرنا حجما $V_{b1}=20mL$ من المحلول S_1 بواسطة محلول لحمض كلور الماء $(H_3O^+ + Cl^-)$ و هو حمض قوي ، تركيزه المولي C_a ، و عايرنا حجما $V_{b2}=20mL$ من المحلول S_2 بواسطة محلول لحمض كلور الماء تركيزه المولي $C'_a=0,02mol/L$.

تابعنا المعايرة بواسطة قياس pH المزيج و مثّلنا البيانين (a) و (b)

1 –حدّد نقطتي التكافؤ E و E′ لكل منحنى

2 – أرفق كل بيان بالمعايرة الموافقة ، مع التعليل

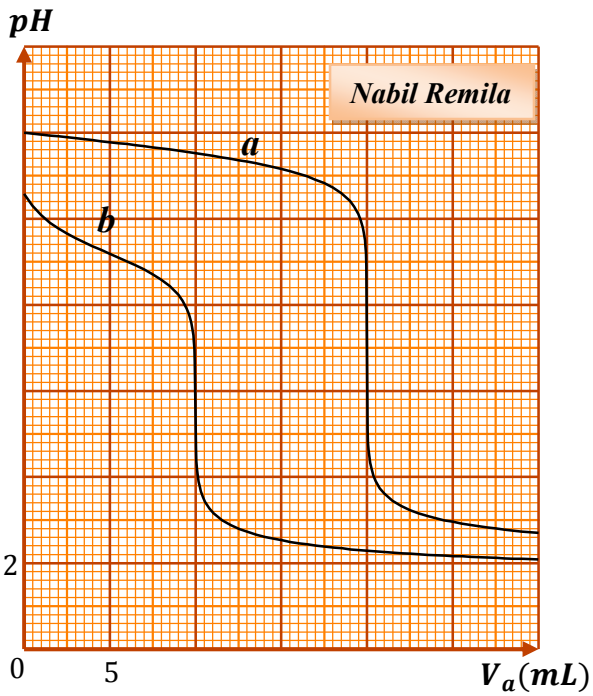
3 – احسب التركيز المولي للمحلول S_2 ، و التركيز المولي C_a

4 – حدّد قيمة pKa للثنائية الخاصة بالأساس الضعيف.

5 –حدّد الصيغة الكيميائية للأساس الضعيف اعتمادا على الجدول التالي:

الثنائية	$(CH_3)_3NH^+/(CH_3)_3N$	NH_4^+/NH_3	$C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2$
pKa	9,9	9,2	10,6

6–احسب التراكيز المولية للأفراد الكيميائية في المزيج عند التكافؤ في



7 –عند إضافة حجم $V_a=5mL$ ، أثبت أن نسبة التقدم النهائي لتفاعل معايرة المحلول الأساسي الضعيف هي: $\tau_f=1-\frac{10^{-pH}}{C'_aV_A}(V_a+V_{b2})$

أحسب قيمة τ_f . ماذا تستنتج ؟

8 –أحسب تراكيز الأنواع الكيميائية في المزيج عند الإضافة السابقة بالنسبة لكل معايرة .

9 – حدد الكاشف الملون المناسب لمعايرة كل أساس

الكاشف	الهيليانتين	BBT	أحمر الميثيل
مجال تغير اللون	3.1 – 4.4	6.1– 7.6	4,2 – 6,2

$pK_e=14$ في الدرجة $25°C$

Nabil Remila

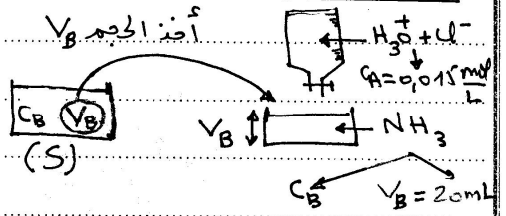
حل التمرين 1 :

عملية التمديد :

$(S_0) \xrightarrow{F=1000} (S)$

حيث F هو معامل التمديد.

تجربة المعايرة :



1/ استنتاج من البيان :

معايرة يبين بأن NH_3 هو أساس ضعيف

- المعيار الأول هو pH_E :

باستعمال طريقة المماسين نجد :

إحداثيات نقطة التكافؤ E هي :

$E(V_{AE} = 14,4mL \; ; \; pH_E = 5,8)$

بما أن $pH_E < 7$ فالمحلول حمضي و الأساس ضعيف ، منه NH_3 أساس ضعيف

- المعيار الثاني هو أن المزيج يحوي نقطتي انعطاف .

2/ كتابة معادلة تفاعل المعايرة :

$NH_3 + H_3O^+ = NH_4^+ + H_2O$

3/ إيجاد التركيز المولي C_B :

لدينا عند التكافؤ : يكون المزيج في الشروط الستوكيومترية

و منه : $n_B = n_A \Rightarrow C_B V_B = C_A V_{AE}$

و منه : $C_B = \frac{C_A V_{AE}}{V_B} = \frac{0,015 \times 14,4}{20}$

$\boxed{C_B = 0,0108 mol.L^{-1}}$

استنتاج C_0 :

لدينا : $C_0 = F \times C_B \Leftarrow F = \frac{C_0}{C_B}$

$C_0 = 1000 \times 0,0108$

$\boxed{C_0 = 10,8 mol.L^{-1}}$

4/ تحديد قيمة pK_a :

لدينا عند نقطة نصف التكافؤ

يكون $pH = pK_a$

حيث : $V_A = \frac{V_{AE}}{2} = \frac{14,4}{2} = 7,2mL$

منعطف على البيان نجد :

$\boxed{pK_a = 9,2}$

5/ حساب ثابت التوازن K :

لدينا : $K = Q_{rf}$

$K = \frac{[NH_4^+]_f}{[H_3O^+]_f . [NH_3]_f}$

$K = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{10^{-pK_a}} = 10^{pK_a}$

$K = 10^{9,2} \Rightarrow \boxed{K = 1,58 \times 10^9}$

الاستنتاج :

بما أن $K > 10^4$ فإن تفاعل المعايرة تام.

6/ حساب السعة الكتلية لـ NH_3 :

لدينا : $C_0 = \frac{10p.d}{M}$ ، نعلم أن : $p = \frac{C_0 . M}{10 . d}$: منه

حيث d كثافة المحلول الذاري

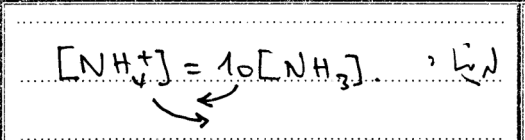
$d = \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{0,92}{1} = 0,92$

$p = \frac{10,8 \times 17}{10 \times 0,92}$: أي

$\boxed{p = 20\%}$

7/ حجم المحلول الحمضي المضاف V_A :

حتى يكون : $[NH_4^+] = 10[NH_3]$



لدينا : $[NH_4^+] = 10[NH_3]$

$\frac{1}{10} = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$

نعوض في علاقة الترسون :

$pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$

$pH = 9,2 + \log \frac{1}{10}$

$pH = 9,2 - \log 10$

$pH = 8,2$

منعطف على البيان نجد :

$\boxed{V_A = 13mL}$

8/ بيانيا : $x_f = \frac{C_B V_B}{1 + 10^{pH - pK_a}}$

نستعمل جدول التقدم :

عند إضافة الحجم V_A :

الحالة	$NH_3 + H_3O^+ = NH_4^+ + H_2O$			
ابتدائية	$C_B V_B$	$C_A V_A$	0	/
انتقالية	$C_B V_B - x$	$C_A V_A - x$	x	/
نهائية	$C_B V_B - x_f$	$C_A V_A - x_f$	x_f	/

شرح :

* الحجم V_A موجود في البيان إذن علينا استعمال البيان وذلك بالبحث عن قيمة الـ pH لحوالة

* ومن العلاقة المعطاة نظهر النسبة $\frac{(أساس)}{(حمض)}$ الموجودة في علاقة الترسون

شرح :

من أين نحسب x_f ؟

من NH_4^+ أو H_3O^+ أو NH_3

ننظر إلى العلاقة المطلوبة .

نلاحظ وجود 10^{pH-pK_a} الذي هو نفسه النسبة $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ (حسب علاقة الترسون)

لدينا تحسب x_f من NH_3 و NH_4^+

من جدول التقدم في ح البداية:

$[NH_4^+] = \frac{x_f}{V_B+V_A}$ ، $[NH_3] = \frac{C_BV_B - x_f}{V_B+V_A}$

منه بالقسمة نجد:

$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{C_BV_B - x_f}{x_f} = \frac{C_BV_B}{x_f} - \frac{x_f}{x_f}$

$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{C_BV_B}{x_f} - 1$ ..... ①

ومن معادلة الرسون لدينا:

$pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$.

$pH - pK_a = \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$.

$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{pH-pK_a}$ ..... ②

من ② ، ① نجد:

$10^{pH-pK_a} = \frac{C_BV_B}{x_f} - 1$

$10^{pH-pK_a} + 1 = \frac{C_BV_B}{x_f}$ أي

وبالتالي:

$x_f = \frac{C_BV_B}{1+10^{pH-pK_a}}$

9/ حساب تراكيز الأنواع الكيميائية في المزيج عند $V_A = 9\,mL$

من البيان عند $V_A = 9mL$ نجد: $pH = 9$.

منه:

1) • $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-9}\ \frac{mol}{L}$

من الجداء الشاردي:

$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}}$

2) • $[OH^-] = 10^{-5}\ \frac{mol}{L}$

ومن جدول التقدم:

$[NH_4^+] = \frac{x_f}{V_B+V_A}$

حساب x_f:

$x_f = \frac{C_BV_B}{1+10^{pH-pK_a}} = \frac{0,0108 \times 20 \times 10^{-3}}{1+10^{9-9,2}}$

$x_f = 1,324 \times 10^{-4}\,mol$.

ومنه: $[NH_4^+] = \frac{1,324 \times 10^{-4}}{(20+9)\times 10^{-3}}$

3) • $[NH_4^+] = 4,57 \times 10^{-3}\ mol.L^{-1}$

$[NH_3] = \frac{C_BV_B - x_f}{V_B+V_A}$

$[NH_3] = \frac{0,0108 \times 20 \times 10^{-3} - 1,324 \times 10^{-4}}{(20+9)\cdot 10^{-3}}$

4) • $[NH_3] = 2,88 \times 10^{-3}\ mol.L^{-1}$

5) • $[Cl^-] = \frac{C_AV_A}{V_B+V_A} = \frac{0,015 \times 9 \times 10^{-3}}{29 \times 10^{-3}} = 4,66 \times 10^{-3}\ mol/L$

حل التمرين 2 :

I- عملية التمديد :

B_1 : $[PH_1 = 13 ; V_b = 10mL]$ $\xrightarrow{+V_e = 90mL}$ S_1 $[PH'_1 = 12 ; V_{b1} = 100mL]$

B_2 : $[PH_2 = 11,1 ; V_b = 10mL]$ $\xrightarrow{+V_e = 90mL}$ S_2 $[PH'_2 = 10,6 ; V_{b2} = 100mL]$

1 - سبب نزول قيمتي pH المحلولين:

عندما نمدّد المحلول الأساسي، فإن التركيز المولي لشوارد الهيدروكسيد OH^- ينقص، أما الجداء الشاردي $K_e = [OH^-] \times [H_3O^+]$ يبقى ثابتا في درجة حرارة معينة، وبالتالي التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ يزداد وبما أن $pH = -\log[H_3O^+]$، إذن قيمة pH تنقص

(إشارة (-) تدل على أن pH و $[H_3O^+]$ متعاكسان في اتجاه التغير)

ملاحظة :

في المحلول الأساسي المائي يلعب دور حمض، فعندما نمدّد المحلول الأساسي فإن الأساس يتفاعل مع الماء ليتحوّل إلى حمض مرافق و نظرا لتزايد كمية الحمض المرافق فإن الطبيعة الأساسية للمحلول تتناقص وبالتالي قيمة pH تؤول نحو "7" إذن قيمة pH تنقص.

2 - التعرّف على الأساس القوي:

تركيز: إذا كان $[OH^-] = C_b$ فإن الأساس قوي.

لدينا من الجداءات شاردي:

$K_e = [H_3O^+][OH^-]$

$\log K_e = \log[H_3O^+] + \log[OH^-]$ منه

$-\log[H_3O^+] = -\log K_e + \log[OH^-]$ منه

$pH = -\log K_e + \log[OH^-]$

$pH = -\log 10^{-14} + \log C_b$

$pH = 14 + \log C_b$

إذن pH المحلول الأساسي القوي يحقق العلاقة: $pH = 14 + \log C_b$

المشكل هو أنه ليس كذلك قيمة C_b

لدينا معامل التمديد هو:

$F = \frac{10+90}{10} = 10$

ومنه تركيز المحلول بعد التمديد هو $\frac{C_b}{10}$

إذن إذا كان الأساس قوي فإن:

قبل التمديد: $pH = 14 + \log C_b$

بعد التمديد:

$pH' = 14 + \log\frac{C_b}{10}$

$pH' = 14 + \log C_b - \log 10$

$pH' = pH - 1$

ومنه $pH - pH' = 1$

ومنه pH ينقص بـ: 1

من أجل الأساس B_1

$PH_1 - PH'_1 = 13 - 12 = 1$

ومنه B_1 أساس قوي.

ملاحظة:

من أجل الأساس B_2:

$PH_2 - PH'_2 = 11,1 - 10,6 = 0,5$

$PH_2 - PH'_2 \neq 1$

ومنه B_2 أساس ضعيف.

3- حساب التركيز المولي C_{b_1} لمحلول الأساس القوي بعد التمديد.

لدينا الأساس B_1 أساس قوي

$C_{b_1} = [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-PH'_1}}$ إذن

بعد التمديد:

$C_{b_1} = 10^{PH'_1 - 14} = 10^{12-14}$

$C_{b_1} = 10^{-2}\ mol.L^{-1}$

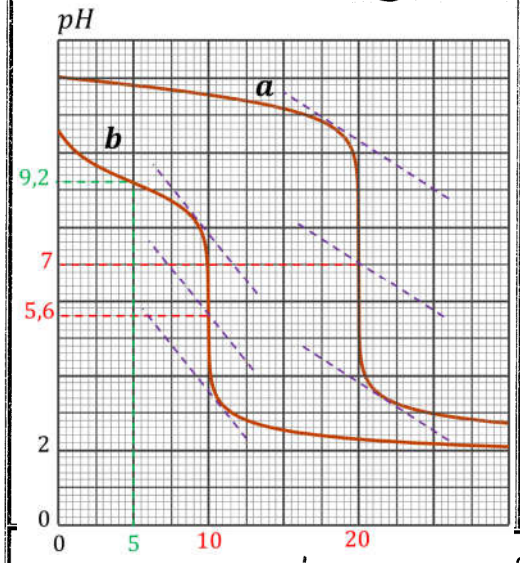
II-

1- تحديد نقطتي التكافؤ E و E' لكل منحنى، باستعمال طريقة المماسين المتوازيين نجد:

$E_a\ (V_{aE} = 20mL ; pH_E = 7)$

$E_b\ (V_{aE'} = 10mL ; pH_{E'} = 5,6)$

انظر الشكل:



2 - إغلاق كل بيان بالمعايرة الموافقة
- نميز الأساسين بقيمتي pH الابتدائيتين. حيث B_1 يوافق pH الأعلى و B_2 يوافق pH=10,6 و pH=12
- بالنسبة للبيان a خاص بمعايرة الأساس القوي B_1 والبيان b خاص بمعايرة الأساس الضعيف B_2

طريقة أخرى:
أو نميز كما يقيمة pH_E عند التكافؤ، حيث لما نعاير الأساس القوي يكون $pH_E = 7$ وعند معايرة الأساس الضعيف يكون $pH_E < 7$
وبالتالي:
البيان a يوافق معايرة الأساس القوي B_1 لأن $pH_E = 7$
والبيان b يوافق معايرة الأساس الضعيف B_2 لأن $pH_E \neq 7$

3 - حساب التركيز المولي لـ B_2:
والتركيز المولي C_a.
عند التكافؤ:
لدينا: $C_{b_2} V_{b_2} = C'_a \times V_{aE'}$

$$C_{b_2} = \frac{C'_a \times V_{aE'}}{V_{b_2}} = \frac{0,02 \times 10}{20}$$

$$\boxed{C_{b_2} = 10^{-2}\ mol.L^{-1}}$$

وهو
وبالنسبة لمعايرة الأساس القوي
$C_{b_1} V_{b_1} = C_a \times V_{aE}$

$$C_a = \frac{C_{b_1} V_{b_1}}{V_{aE}} = \frac{10^{-2} \times 20}{20}$$

$$\boxed{C_a = 10^{-2}\ mol.L^{-1}}$$

4 - تحديد قيمة pK_a:
من البيان b، عند نصف التكافؤ يكون $pH = pK_a$
حيث $V_a = \frac{V_{aE'}}{2} = \frac{10}{2} = 5mL$
نسقط على البيان نجد:
$pK_a = 9,2$.

5 - من الجدول، الأساس الضعيف هو NH_3.

6 - حساب تراكيز الأنواع الكيميائية في الحالة ح عند التكافؤ:
في معايرة المحلول الأساسي الضعيف لدينا: $pH_E = 5,6$
$[H_3O^+] = 10^{-5,6}$
وبالتالي:

$$\boxed{[H_3O^+] = 2,5 \times 10^{-6}\ mol.L^{-1}}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{2,5 \times 10^{-6}}$$

$$\boxed{[OH^-] = 4 \times 10^{-9}\ mol.L^{-1}}$$

$$[Cl^-] = \frac{C_a \cdot V_{aE'}}{V_{aE'} + V_{b_2}} = \frac{0,02 \times 10}{10+20}$$

$$\boxed{[Cl^-] = 6,7 \times 10^{-3}\ mol.L^{-1}}$$

وكي نحسب التركيزين المولين لـ NH_4^+ و NH_3 ننشئ جدول تقدم التفاعل المعايرة عند التكافؤ.

	NH_3	$+ H_3O^+$	$= NH_4^+ + H_2O$	
	$C_{b_2}V_{b_2}$	$C'_a V_{aE'}$	0	/
	$C_{b_2}V_{b_2} - x$	$C'_a V_{aE'} - x$	x	/
	$C_{b_2}V_{b_2} - x_f$	$C'_a V_{aE'} - x_f$	x_f	/

$$[NH_4^+] = \frac{x_f}{V_{aE'} + V_{b_2}} \quad \ldots\ldots(1)$$

$n_f(H_3O^+) = C'_a V_{aE'} - x_f$

$x_f = C'_a V_{aE'} - n_f(H_3O^+)$

$x_f = C'_a V_{aE'} - [H_3O^+](V_{aE'} + V_{b_2})$

$x_f = 0,02 \times 10 \times 10^{-3} - 2,5 \times 10^{-6} \times 30 \times 10^{-3}$

$x_f = 2 \times 10^{-4}\ mol$.

نعوض في العلاقة (1):

$$[NH_4^+] = \frac{2 \times 10^{-4}}{30 \times 10^{-3}}$$

$$\boxed{[NH_4^+] = 6,7 \times 10^{-3}\ mol.L^{-1}}$$

ولدينا:

$$[NH_3] = \frac{C_{b_2}V_{b_2} - x_f}{V_{aE'} + V_{b_2}}$$

ملاحظة: لو نعوض $x_f = 2 \times 10^{-4}$ بـ $[NH_3] = 0$
من الأفضل نعوض بعبارة x_f

$$[NH_4^+] = \frac{C_{b_2}V_{b_2} - C'_a V_{aE'} + [H_3O^+](V_{aE'} + V_{b_2})}{V_{aE'} + V_{b_2}}$$

لكن عند التكافؤ:
$C_{b_2}V_{b_2} = C'_a V_{aE'}$
ومنه $C_{b_2}V_{b_2} - C'_a V_{aE'} = 0$
وبالتالي

$$[NH_3] = \frac{[H_3O^+](V_{aE'} + V_{b_2})}{V_{aE'} + V_{b_2}}$$

$[NH_3] = [H_3O^+]$.

$$\boxed{[NH_3] = 2,5 \times 10^{-6}\ mol.L^{-1}}$$

7 - إثبات أن:

$$\tau_f = 1 - \frac{10^{-pH}}{C_B V_B}(V_A + V_B)$$

لدينا $V_A = 5mL < V_{AE}$ توافق نقطة قبل التكافؤ والتفاعل الحمض قبل التكافؤ يعبر H_3O^+
ومنه $C'_a V_a - x_{max} = 0$

$x_{max} = C'_a V_a$

ولدينا سابقا:

$x_f = C'_a V_a - [H_3O^+](V_a + V_{B_2})$.

ومنه :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{C'_a V_a - [H_3O^+](V_a + V_{b2})}{C'_a V_a}$$

$$= \frac{C'_a V_a}{C'_a V_a} - \frac{[H_3O^+](V_a+V_{b2})}{C'_a V_a}$$

$$= 1 - \frac{[H_3O^+](V_a+V_{b2})}{C'_a V_a}.$$

$$\tau_f = 1 - \frac{10^{-pH}}{C'_a V_a}(V_a + V_{b2})$$

لحساب قيمة τ_f :

لدينا من البيان b :

عند $V_a = 2mL$ يكون $pH = 9,2$

ومنه $\tau_f = 1 - \frac{10^{-9,2}}{0,02 \times 5 \times 10^{-3}}(25 \times 10^{-3})$.

$\tau_f = 0,9999... \approx 1$

نستنتج أن تفاعل المعايرة تام.

8- حساب تراكيز الأنواع الكيميائية في المزيج عند $V_a = 5mL$

بالنسبة لمعايرة الأساس القوي B_1.

من البيان 9 : عند $V_a = 5mL$ يكون $pH = 11,8$ وبالتالي :

$[H_3O^+] = 10^{-11,8} = 1,58 \times 10^{-12} mol.L^{-1}$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{1,58 \times 10^{-12}}$$

$$\boxed{[OH^-] = 6,3 \times 10^{-3} mol.L^{-1}}$$

$$[Cl^-] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_{b1}} = \frac{10^{-2} \times 5 \times 10^{-3}}{25 \times 10^{-3}}$$

$$\boxed{[Cl^-] = 2 \times 10^{-3} mol.L^{-1}}$$

وبما أن B_1 أساس قوي يتفكك كليا في الماء لأيونات OH^- و شاردة متفرجة مثل Na^+

$$[Na^+] = \frac{C_{b1} V_{b1}}{V_a + V_{b1}}$$

$$= \frac{10^{-2} \times 20 \times 10^{-3}}{25 \times 10^{-3}}$$

$$[Na^+] = 8 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$$

بالنسبة لمعايرة الأساس الضعيف B_2 :

نتبع نفس طريقة السؤال 6 فقط بدل $V_{AE'}$ و $pH_{E'}$ سنعمل $V_A = 2mL$ و $pH = 9,2$

9- الكاشف الملون المناسب :

- معايرة الأساس القوي : BBT لأن $pH_E = 7$ ينتمي إلى مجال تغيير لونه

- معايرة الأساس الضعيف B : أحمر الميثيل ، لأن $pH_E = 5,6$ ينتمي إلى مجال تغيير لونه $4,2 - 6,2$