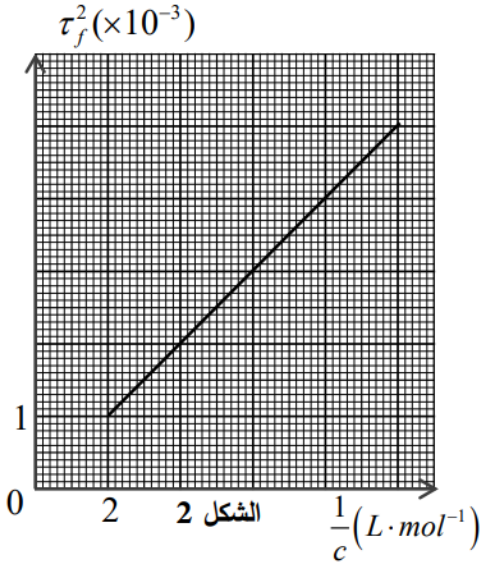
## التمرين 01:

حمض الأزوتيد (النيتروز) صيغته الكيميائية $HNO_2$ يتواجد على شكل محلول ذي لون أزرق فاتح، يُستخدم في الصناعات الورقية والنسيجية.

**يهدف هذا التمرين إلى دراسة تفاعل حمض الأزوتيد مع الماء والمتابعة الزمنية لتفكّكه الذاتي في وسط مائي.**

**I.** نُحضّر محلولا مائيا $(S_0)$ لحمض الأزوتيد $HNO_2$ تركيزه المولي $c_0 = 0,5 mol.L^{-1}$ وحجمه $V_0$، قِسنا $pH$ المحلول $(S_0)$ فوجدنا القيمة $pH = 1,8$ عند درجة حرارة $\theta = 25^\circ C$.



الشكل 2

**1.** أعط تعريف الحمض حسب برونشتد.

**2.** اكتب معادلة التفاعل المنمذجة للتحول الحادث بَيْن حمض الأزوتيد والماء.

**3.** أنجز جدول تقدم التفاعل.

**4.** جِدْ عبارة نسبة التقدم النهائي $\tau_f$ بدلالة الـ $pH$ و $c_0$ واحسب قيمتها. هل حمض الأزوتيد قوي أم ضعيف؟ علِّل.

**5.** نُحضّر عدّة محاليل مُمدّدة انطلاقا من المحلول $(S_0)$.

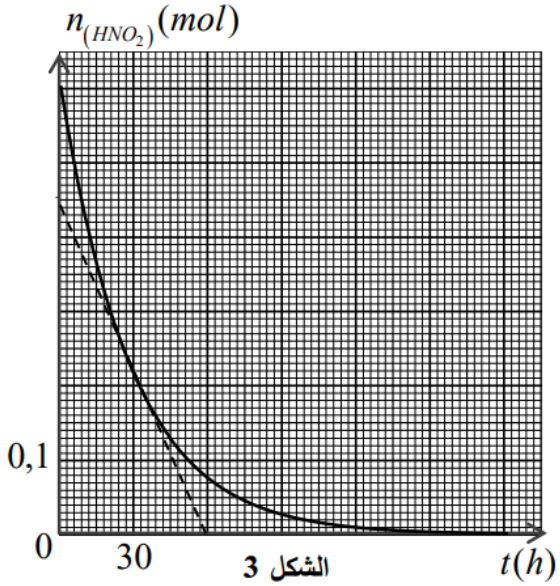
قياس $pH$ هذه المحاليل وحساب $\tau_f$ في كل محلول مكّنتنا من رسم المنحنى البياني (الشكل 2) الممثّل لتغيرات $\tau_f^2$ بدلالة مقلوب التركيز المولي للمحلول الحمضي $\frac{1}{c}$ ، من أجل التقريب التالي: $1 - \tau_f \approx 1$.

**1.5.** جِدْ عبارة ثابت التوازن $K$ للتفاعل الحادث بَيْن حمض الأزوتيد والماء بدلالة $\tau_f$ و $c$ تركيز المحلول المُمدّد.

**2.5.** استنتج من البيان قيمة ثابت التوازن $K$ للتفاعل الحادث.

**3.5.** ماهو تأثير التراكيز المولية الابتدائية على كل من $\tau_f$ و $K$ عند نفس درجة حرارة الوسط التفاعلي؟

**II.** حمض الأزوتيد في الوسط المائي غير مُستقر، يتفكّك ذاتيا وفق تفاعل تام. سمحت إحدى طرق متابعة تفكّك حمض الأزوتيد مع مرور الزمن عند درجة حرارة $\theta = 25°C$ من رسم المنحنى البياني المُبيّن في (الشكل3) والذي يُمثل تطور كمّية مادة $HNO_2$ بدلالة الزمن $t$.



الشكل 3

**1.** كيْف نُصنّف هذا التحول من حيث مُدّة إستغراقه؟ علِّل.

**2.** اكتب معادلة التفاعل المنمذجة للتحول الحادث علما أنّ الثنائيتين المُشاركتين في التفاعل هما:

$(HNO_2(aq) / NO(g))$ ، $(NO_3^-(aq) / HNO_2(aq))$

**3.** بالاستعانة بجدول التقدم استنتج قيمة التقدم الأعظمي $X_{max}$.

**4.** عرِّف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثم حدِّد قيمته من البيان.

**5.** احسب سرعة التفاعل عند اللّحظة $t = 30h$.

**التمرين 02:**

تُعتبر الأحماض الكربوكسيلية من المُركبات العضوية التي تُظهر الخاصيّة الحمضية في المحاليل المائية وتُستعمل في إنتاج مواد مُختلفة كالأسترات المُميّزة بنكهاتِها الخاصّة. صيغتها العامة $C_nH_{2n+1}COOH$ ($n$ عدد ذرات الكربون).

يوجد في مخبر ثانوية قارورة لمحلول تجاري تحتوي على حمض عضوي مجهول، كُتِب على مُلصقتها كثافة المحلول التجاري $d=1,05$، أمّا باقي المعلومات المُتمثّلة في: الصيغة الجزيئية للحمض، كتلته المولية $M$ ونسبة نقاوة الحمض في المحلول التجاري $p\%$ ، فهي غير واضحة.

اقترح الأستاذ على فوجين من التلاميذ التجربتين الآتيتين:

**I. الفوج الأول: كُلّف باستكمال المعلومات غير الواضحة في مُلصقة قارورة المحلول التجاري.**

قام تلاميذ الفوج بالعمليات الآتية:

- تمديد حجم $V_0=2mL$ من مُحتوى القارورة 175 مرّة لتحضير محلول مائي $(S)$ تركيزه المولي $c$.
- قياس $pH$ المحلول $(S)$ عند درجة الحرارة $25^0C$ أعطى القيمة $pH=2,9$.
- مُعايرة عيّنة من المحلول $(S)$ حجمها $V_a=10mL$ بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+(aq)+OH^-(aq))$ تركيزه المولي $c_b=10^{-1}mol.L^{-1}$ باستعمال كاشف الفينول فتالين. تمّ الحصول على التكافؤ حمض–أساس عند إضافة حجم $V_{bE}=10mL$ من المحلول الأساسي.

**1.** حدِّد الزجاجية المُناسبة لأخذ الحجم $V_0=2mL$ من القارورة مع ذكر الاحتياطات الأمنية الواجب توفيرها.

**2.** اكتب المعادلة الكيميائية المُنمذجة للتحول الحادث أثناء المُعايرة بيْن الحمض $C_nH_{2n+1}COOH$ والأساس.

**3.** عرِّف نقطة التكافؤ ثمّ استنتج التركيز المولي $c$ للمحلول الحمضي $(S)$ المُعايَر.

**4.** أنجز جدول تقدم التفاعل الحادث بيْن الحمض $C_nH_{2n+1}COOH$ والماء ثم بيِّن أنّه حمض ضعيف.

**5.** جِدْ عبارة الثابت المُميّز للثنائية (أساس/حمض) بالشكل: $K_a=\dfrac{10^{-2pH}}{c-10^{-pH}}$. احسب قيمته عند $25^0C$.

**6.** بالاستعانة بالجدول الآتي لقيم ثابت الحموضة $pK_a$ لبعض الثنائيات (أساس/حمض) عند $25^0C$.

| (أساس/حمض) | $(HCOOH/HCOO^-)$ | $(CH_3COOH/CH_3COO^-)$ | $(C_2H_5COOH/C_2H_5COO^-)$ |
|---|---|---|---|
| $pK_a$ | 3,80 | 4,80 | 4,87 |

**1.6.** استنتج الصيغة الجزيئية للحمض المجهول.

**2.6.** استكمل المعلومات غير الواضحة على مُلصقة القارورة (الكتلة المولية $M$، نسبة النقاوة $p\%$).

التمرين 01:

## I/- 1. تعريف الحمض حسب العالم برونشتد :

" حسب العالم برونشتد ، الحمض هو كل فرد كيميائي يفقد بروتون $H^+$ خلال تفاعله "

## 2. معادلة التفاعل المنمذجة للتحول الحادث بين حمض الأزوتيد و الماء :

$$HNO_2(aq) + H_2O(l) = NO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

## 3. إنجاز جدول تقدم التفاعل :

| معادلة التفاعل | | $HNO_2(aq) + H_2O(l) = NO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| الحالة | تقدم التفاعل: $x(mol)$ | كمية المادة : $(mol)$ | | | |
| الابتدائية | 0 | $c_0V_0$ | بوفرة | 0 | 0 |
| الانتقالية | $x$ | $c_0V_0 - x$ | بوفرة | $x$ | $x$ |
| النهائية | $X_f$ | $c_0V_0 - X_f$ | بوفرة | $X_f$ | $X_f$ |

## 4. عبارة نسبة التقدم النهائي $\tau_f$ بدلالة $pH$ و $c$ :

$\tau_f = \dfrac{X_f}{X_{\max}}$ حيث $X_{\max} = c_0V_0$ و $X_f = \left[H_3O^+\right]V_0 = 10^{-pH}.V_0$ ومنه: $\tau_f = \dfrac{10^{-pH}}{c_0}$

* **حساب قيمة** $\tau_f$ : (ت ع) $\tau_f = \dfrac{10^{-1,8}}{0,5}$ نجد $\tau_f = 0,032(3,2\%)$

* **طبيعة الحمض** : بما أن $\tau_f < 1$ فتفاعل الحمض مع الماء غير تام . حمض الأزوتيد حمض ضعيف

## 1.5. عبارة ثابت التوازن $K$ بدلالة $\tau_f$ و $c$:

$K = \dfrac{\left[H_3O^+\right]_{(éq)}\left[NO_2^-\right]_{(éq)}}{\left[HNO_2\right]_{(éq)}}$ حيث $\left[NO_2^-\right]_{(éq)} = \left[H_3O^+\right]_{(éq)} = c\tau_f$

و $\left[HNO_2\right]_{(éq)} = c - \left[H_3O^+\right]_{(éq)} = c - c\tau_f$ بالتعويض نجد $K = \dfrac{c.\tau_f^2}{1-\tau_f}$

و باعتبار $1 - \tau_f \approx 1$ تصبح العبارة $K = c.\tau_f^2$

## 2.5. استنتاج من البيان قيمة ثابت التوازن $K$ للتفاعل الحادث :

معادلة البيان : $\tau_f^2 = a.\dfrac{1}{c}$ حيث $a$ معامل توجيه الخط المستقيم قيمته

$K = a$ بالتطابق و $\tau_f^2 = K.\frac{1}{c}$ و من العلاقة السابقة $a = \frac{(5-1)\times 10^{-3}}{(10-2)} = 0,50.10^{-3}\,mol.L^{-1}$

$$K = 0,5.10^{-3}$$

### 3.5. تأثير التراكيز الابتدائية على $\tau_f$ و $K$ :

* حسب العلاقة $\tau_f^2 = K.\frac{1}{c}$ فإن نسبة التقدم النهائي $\tau_f$ تزداد كلما نقص التركيز الابتدائي للمحلول ( تمديد المحلول يزيد من نسبة تقدم التفاعل)

* أما ثابت التوازن $K$ فلا يتغير بتغيير التركيز الابتدائي للمحلول في نفس درجة الحرارة لأنه يميز التفاعل الحادث ( و هو يمثل معامل توجيه البيان و هو مقدار ثابت).

## II- 1. تصنيف التحول الحادث من حيث مدة استغراقه ، مع التعليل :

التحول الحادث هو تحول بطيء لأنه يستغرق عدة ساعات.

## 2. معادلة التفاعل المنمذجة للتحول الحادث :

$2\times\left[HNO_2(aq)+H_3O^+(aq)+e^- = NO(g)+2H_2O(l)\right]$ : $(HNO_2(aq)\,/\,NO(g))$

$1\times\left[HNO_2(aq)+4H_2O(l) = NO_3^-(aq)+3H_3O^+ +2e^-(aq)\right]$ : $(NO_3^-(aq)\,/\,HNO_2(aq))$

بجمع المعادلتين النصفيتين نجد معادلة التفاعل المنمذجة للتفكك الذاتي لحمض الأزوتيد

$$3HNO_2(aq) = 2NO(g) + NO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

## 3. بالاستعانة بجدول تقدم التفاعل استنتاج قيمة $X_{max}$ :

| معادلة التفاعل | | $3HNO_2(aq) = 2NO(g) + NO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| الحالة | تقدم التفاعل: $x(mol)$ | كمية المادة : $(mol)$ | | | |
| الابتدائية | 0 | $n_0 = 0,6$ | 0 | 0 | 0 |
| الانتقالية | $x$ | $n_0 - 3x$ | $2x$ | $x$ | $x$ |
| النهائية | $X_f$ | $n_0 - 3X_f$ | $2X_f$ | $X_f$ | $X_f$ |

التحول تام ، $HNO_2$ متفاعل محد أي $0,6 - 3X_{max} = 0$ و منه $X_{max} = 0,2mol$

## 4. تعريف زمن نصف التفاعل و تحديد قيمته بيانيا :

" زمن نصف التفاعل هو الزمن الذي من أجله يبلغ تقدم التفاعل نصف تقدمه النهائي "

تحديد قيمته بيانيا : $n(HNO_2)(t) = n_0 - 3x(t)$ و لما $t = t_{1/2}$ فإن $x = \frac{X_f}{2} = \frac{X_{max}}{2}$

بالتعويض نجد $n(HNO_2)(t_{1/2}) = n_0 - 3\frac{X_{max}}{2} = 0,6 - 3\frac{0,2}{2} = 0,3mol$ بالاسقاط نجد $t_{1/2} = 21h$

( تقبل الإجابة التالية : عند اختفاء نصف كمية مادة المتفاعل المحد فإن:

$n(HNO_2)(t_{1/2}) = \frac{n_0}{2} = 0,3mol$ بالاسقاط نجد $t_{1/2} = 21h$ )

**5. حساب سرعة التفاعل لما $t = 30h$ :**

$n(HNO_2)(t) = n_0 - 3x(t)$ بالاشتقاق نجد $\frac{dn(HNO_2)}{dt} = -3\frac{dx}{dt} = -3.v(t)$ و منه

$v(t) = -\frac{1}{3}.\frac{dn(HNO_2)}{dt}$ وعند اللحظة $t = 30h$ $\frac{dn(HNO_2)}{dt} = \frac{(0-0,44)}{(60-0)} = -7,33.10^{-3} mol.h^{-1}$

و منه $v(30h) = -\frac{1}{3}(-7,33.10^{-3})$ فنجد القيمة $v(30h) = 2,4.10^{-3} mol.h^{-1}$

---

**التمرين 02:**

I/ 1. تحديد الزجاجية المُناسبة لأخذ الحجم $V_0 = 2mL$: بواسطة ماصة عيارية $(2mL)$ مزودة بإجاصة مص.

– الاحتياطات الأمنية الواجب توفيرها: المئزر، القفازات، النظارات، القناع.

---

2. كتابة المعادلة الكيميائية المُنمذجة للتحول:

$$C_nH_{2n+1}COOH(aq) + OH^-(aq) = C_nH_{2n+1}COO^-(aq) + H_2O(l)$$

---

3. تعريف نقطة التكافؤ: عندها يكون المزيج التفاعلي ستكيومتري.

– استنتاج التركيز المولي $c$ للمحلول الحمضي $(S)$:

$$c.V_a = c_b.V_b \Rightarrow c = \frac{c_b.V}{V_a} = 0,1 mol/L$$

---

4. جدول تقدم التفاعل الحادث بيْن الحمض $C_nH_{2n+1}COOH$ والماء:

| المعادلة | $C_nH_{2n+1}COOH(aq)$ | + $H_2O(l)$ = | $C_nH_{2n+1}COO^-(aq)$ | + $H_3O^+(aq)$ |
|---|---|---|---|---|
| الحالة | كمّية المادة $(mol)$ | | | |
| $t=0$ | $n = cV$ | بزيادة | 0 | 0 |
| $t$ | $n-x$ | بزيادة | $x$ | $x$ |
| $t_f$ | $n-x_f$ | بزيادة | $x_f$ | $x_f$ |

– اثبات أن حمض ضعيف: $pH = 2,9 \Rightarrow [H_3O^+]_f = 10^{-2,9} = 1,25\times10^{-3} mol/L$

بما أن: $[H_3O^+]_f < c$ إذا الحمض ضعيف.

(تقبل الإجابات الأخرى)

---

5. إيجاد عبارة الثابت المُميّز للثنائية(أساس/حمض):

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_f[A^-]_f}{[AH]_f} = \frac{10^{-pH}.10^{-pH}}{c - 10^{-pH}} = \frac{10^{-2pH}}{c - 10^{-pH}}$$

حساب قيمة $K_a$: $K_a = \frac{10^{-2(2,9)}}{0,1 - 10^{-2,9}} = 1,6\times10^{-5}$

---

1.6. استنتاج الصيغة الجزيئية للحمض المجهول:

حساب ثابت الحموضة $pK_a$: $pK_a = -\log K_a = -\log(1,6\times10^{-5}) = 4,8$

---

حسب الجدول فصيغة الحمض هي: $CH_3COOH$

2.6. استكمال معلومات الملصقة (الكتلة المولية $M$ ، نسبة النقاوة $p\%$ ):

– الكتلة المولية للحمض: من صيغة الحمض نجد: $M = 2\times12 + 4\times1 + 2\times16 = 60\,g/mol$

– نسبة النقاوة: لدينا من معامل التخفيف:

$$F = \frac{c_0}{c} = 175 \Rightarrow c_0 = 175c = 175\times0,1 = 17,5\,mol/L$$

ومن العلاقة نجد: $c_0 = \frac{10\,p\%\,d}{M} \Rightarrow p\% = \frac{c_0 M}{10d} = \frac{17,7\times60}{10\times1,05} = 100\%$