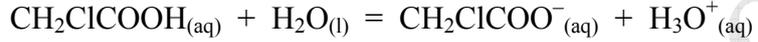


حسب الطبعة الجديدة للكتاب المدرسي 2010 - 2011

التمرين 23



جدول تقدم تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء :

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$=$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
$t = 0$	10^{-3}		زيادة		0		0
الحالة الانتقالية	$10^{-3} - x$		زيادة		x		x
الحالة النهائية	$10^{-3} - x_{\text{éq}}$		زيادة		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$

جدول تقدم تفاعل حمض أحادي كلور الإيثانويك مع الماء :

	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$=$	$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
$t = 0$	10^{-3}		زيادة		0		0
الحالة الانتقالية	$10^{-3} - x$		زيادة		x		x
الحالة النهائية	$10^{-3} - x_{\text{éq}}$		زيادة		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$

ملاحظة : نعتبر درجة حرارة المحلولين 25°C ، لكي نأخذ الجداء الشاردي للماء $K_e = 10^{-14}$ ، وفي هذه الحالة تكون قيمتا الـ pH

هما على الترتيب $\text{pH}_1 = 3,55$ ، $\text{pH}_2 = 2,7$ (ليس 3,6 و 2,6 لكي تكون قيمتا ثابت الحموضة دقيقتين)

2 - بالنسبة لمحلول حمض الإيثانويك :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-\text{pH}_1}} = \frac{10^{-14}}{2,82 \times 10^{-4}} = 3,54 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \quad , \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,55} = 2,82 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

انطلاقا من أن المحاليل معتدلة كهربائيا ، فإن مجموع الشوارد الموجبة في المحلول يساوي مجموع الشوارد السالبة ، أي :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,82 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad , \quad \text{وبإهمال } [\text{OH}^-] \text{ نكتب : } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$$

وحسب قانون انحفاظ المادة فإن : $C_1 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f + [\text{CH}_3\text{COOH}]_f$ ، ومنه :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = C_1 - [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = 5 \times 10^{-3} - 2,82 \times 10^{-4} = 4,72 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

بالنسبة لمحلول حمض أحادي كلور الإيثانويك :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-\text{pH}_2}} = \frac{10^{-14}}{2,0 \times 10^{-3}} = 5,0 \times 10^{-12} \text{ mol/L} \quad , \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,7} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

حسب قانون انحفاظ الشحنة فإن مجموع الشوارد الموجبة في المحلول يساوي مجموع الشوارد السالبة ، أي :

$$[\text{CH}_2\text{ClCOO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,51 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad , \quad \text{وبإهمال } [\text{OH}^-] \text{ نكتب : } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_2\text{ClCOO}^-] + [\text{OH}^-]$$

وحسب قانون انحفاظ مادة الحمض فإن : $C_2 = [\text{CH}_2\text{ClCOO}^-]_f + [\text{CH}_2\text{ClCOOH}]_f$ ، ومنه :

$$[\text{CH}_2\text{ClCOOH}]_f = C_2 - [\text{CH}_2\text{ClCOO}^-]_f = 5 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K_{A_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} = \frac{(2,82 \times 10^{-4})^2}{4,72 \times 10^{-3}} = 1,7 \times 10^{-5} \quad - 3$$

$$K_{A_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\text{CH}_2\text{ClCOO}^-]_f}{[\text{CH}_2\text{ClCOOH}]_f} = \frac{(2 \times 10^{-3})^2}{3 \times 10^{-3}} = 1,33 \times 10^{-3}$$

ملاحظة: نعلم أن قيمة ثابت الحموضة تتعلق فقط بدرجة الحرارة . حيث أن القيمتين المحسوبتين توافقان درجة الحرارة 25°C .

4 - حمض أحادي كلور الإيثانويك أقوى من حمض الإيثانويك (كلما كانت قيمة K_A أكبر يكون الحمض أقوى) .
نلاحظ في عبارة الـ K_A أنه من أجل أن يكون هذا الأخير أكبر يجب أن يزداد البسط وينقص المقام . ازدياد البسط معناه تزايد تركيزي الشاردين H_3O^+ و CH_3COO^- (حمض الإيثانويك كمثال) وبالتالي ازدياد تشرّد الحمض ، وفي هذه الحالة ينقص تركيز CH_3COOH الموجود في المقام .

ملاحظة: هذه المقارنة صحيحة حتى لو كان تركيزا الحمضين C_1 و C_2 مختلفين .

التمرين 24

$$1 - \text{التركيز المولي للمحلول (S)} : C_a = \frac{n}{V} \quad (1)$$

$$\text{لدينا عدد مولات الحمض } n = \frac{m}{M} = \frac{0,305}{122} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \text{ ، وبتعويض قيمة } n \text{ في العلاقة (1) :}$$

$$C_a = \frac{2,5 \times 10^{-3}}{0,5} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

2 - نحسب حجم المحلول الأساسي اللازم للتكافؤ ، وذلك من العلاقة $C_a V_a = C_b V_{bE}$

$$V_{bE} = \frac{C_a V_a}{C_b} = \frac{5 \times 10^{-3} \times 10}{5 \times 10^{-3}} = 10 \text{ mL}$$

البيان الموافق هو البيان (I) .

رفضنا البيانات الأخرى لأن :

البيان (II) :

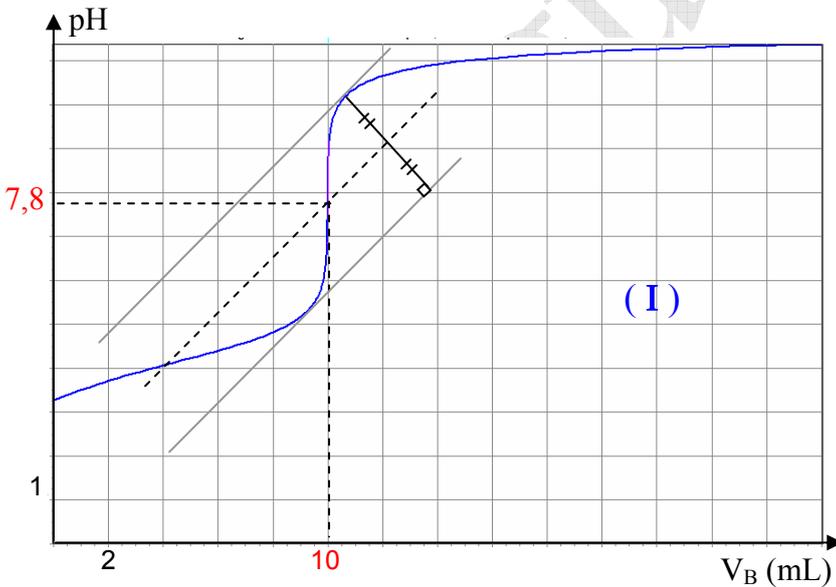
رغم أن الحمض المعايير عبارة عن حمض ضعيف

لأن pH الابتدائي يساوي 3,3 ، معناه :

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,3} \text{ mol/L}$ وهي قيمة أصغر من C .

لكن حجم المحلول الأساسي المضاف عند التكافؤ

هو 20 mL ، وهذا لا يوافق لأن $V_{bE} = 10 \text{ mL}$



البيانات (III) و (IV) خاصان بمعايرة أساسين وليس بمعايرة حمضين لأن pH الابتدائي في كليهما أكبر من 7 .

التمرين 25

1 - في نقطة تقاطع البيانيين تكون النسبة المئوية لـ $[HCOO^-]$ مساوية لـ $[HCOOH]$

في العلاقة $pH = pK_A + \text{Log} \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}$ ، نضع $[HCOO^-] = [HCOOH]$ ، وبالتالي يكون

$$pH = pK_A + \text{Log} 1$$

بإسقاط نقطة تقاطع البيانيين على محور الـ pH نجد القيمة 3,8 ، أي $pK_A = 3,8$

2 - من أجل $pH = 5$ نجد $[HCOOH] = 7\%$ و $[HCOO^-] = 93\%$ (انظر للشكل)

3 - بما أن $[HCOOH] = 2 [HCOO^-]$ ، ونعلم أن مجموع النسبتين المئويتين للفردين هو 100 % ، أي :

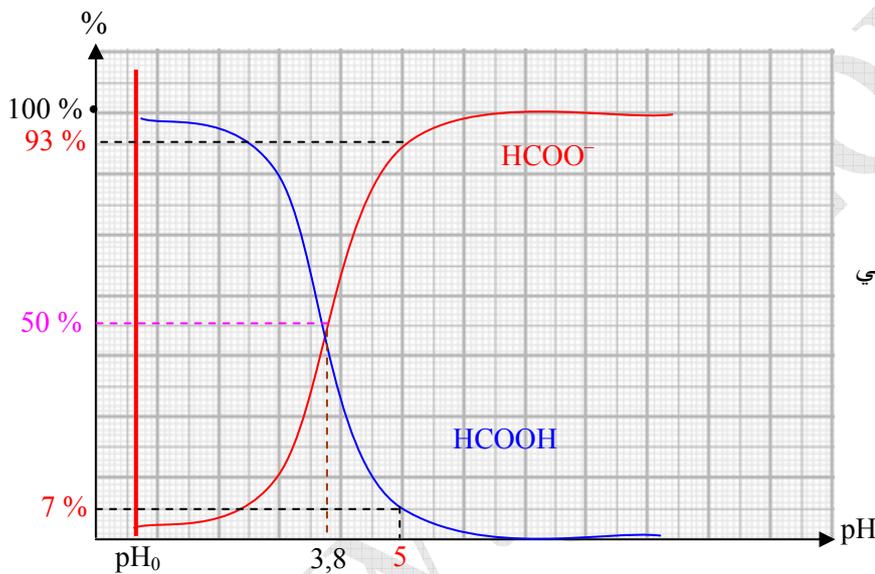
$$[HCOOH] + [HCOO^-] = 100$$

وبالتالي : $[HCOO^-] = 33,3\%$ ، ونستنتج $[HCOOH] = 66,6\%$

الـ pH الموافق لهاتين النسبتين هو 3,5 .

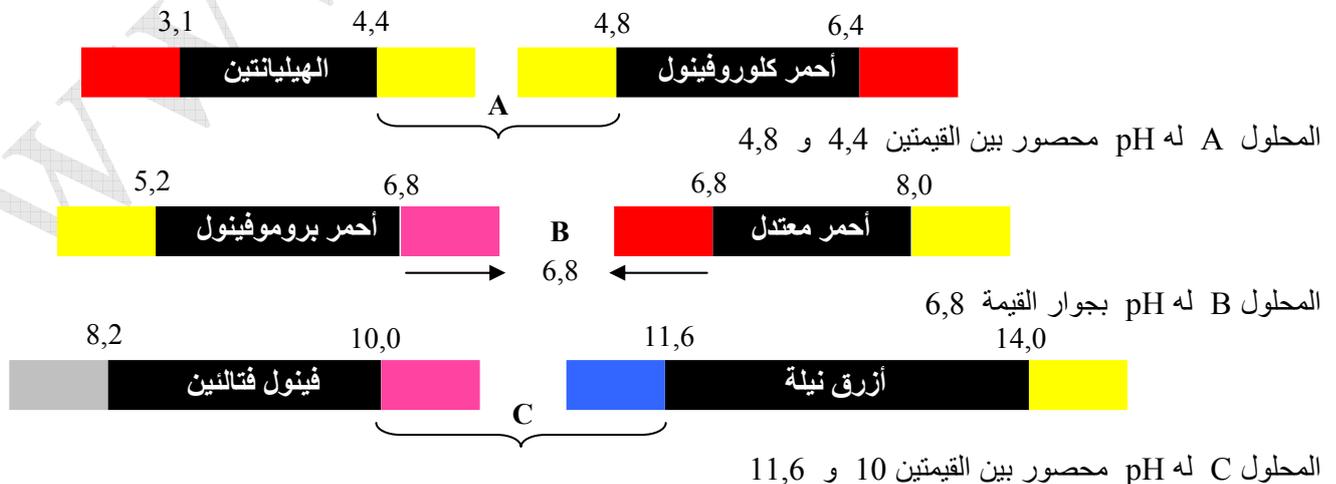
يمكن استعمال العلاقة $pH = pK_A + \text{Log} \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}$ ، نكتب : $pH = pK_A + \text{Log} \frac{1}{2}$

$$pH = pK_A + \text{Log} \frac{1}{2} = 3,8 - 0,3 = 3,5$$



التمرين 26

1 - مثلنا كل ألوان الكواشف باللون الأسود ، ومثلنا اللون الشفاف بالرمادي .



ملاحظة : حصر قيم الـ pH الذي نتكلم عنه ليس دقيقا ، لأن مجالات تغير ألوان الكواشف تتعلق بالرؤية ، أي بالقدرة على تمييز الألوان عن بعضها .

القيم الدقيقة نسبيا يعطيها مقياس الـ pH المعاييرُ (المضبوط) بطريقة صحيحة .

2 - لا يمكن إجراء أي اختبار إضافي بواسطة هذه الكواشف ، لأن حدود صفاتها الأساسية كلها أقل من القيمة 10 .

لكي نضيّق المجال الذي يشمل pH المحلول C يجب أن نبحت عن كاشف ملون تكون فيه الصفة الحمضية محدودة بقيمة أقل من 11,6 .

التمرين 27

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

2 - (أ) معادلة تفاعل المعايرة : $\text{HCOOH}_{(aq)} + (\text{Na}^+, \text{OH}^-)_{(aq)} = (\text{Na}^+, \text{HCOO}^-)_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

أو اختصارا $\text{HCOOH}_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)} = \text{HCOO}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (لأن Na^+ شاردة غير فعالة في الماء)

(ب) عند التكافؤ تكون كمية مادة كل متفاعل قد انتهت . وبالتالي : $C_1 V_a = C_b V_{bE}$ ، ومنه :

$$V_{bE} = \frac{C_1 V_a}{C_b} = \frac{0,1 \times 80}{0,25} = 32 \text{ mL}$$

(ج) لدينا $\text{pH} = 3,8$ ، ومنه $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,8} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

من الجدء الشاردي للماء في الدرجة 25°C نستنتج $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{1,6 \times 10^{-4}} = 6,25 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$

أما كمية مادة OH^- فهي : $n(\text{OH}^-) = [\text{OH}^-] \times \left(\frac{1}{2} V_{bE} + V_a \right) = 6,25 \times 10^{-11} \times 96 \times 10^{-3} = 6,0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$

جدول التقدّم : نحسب أولا كمية مادة الحمض والأساس في اللحظة $t = 0$

$$n(\text{HCOOH}) = C_1 V_a = 0,1 \times 0,08 = 8,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

نضع $V' = \frac{1}{2} V_{bE}$ ، وهو الحجم من الأساس المضاف عند $n(\text{OH}^-) = C_b \times \frac{1}{2} V_{bE} = 0,25 \times 0,016 = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

نصف التكافؤ ، ونرمز للتقدم عند نصف التكافؤ بـ $x_{\text{éq}}$ (*équilibre* معناه)

نعلم أن المتفاعل المحدّ هو OH^- ، وبالتالي $x_{\text{max}} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$

	$\text{HCOOH}_{(aq)}$	$+$	$\text{OH}^-_{(aq)}$	$=$	$\text{HCOO}^-_{(aq)}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$t = 0$	8×10^{-3}		4×10^{-3}		0		زيادة
الحالة الانتقالية	$8 \times 10^{-3} - x$		$4 \times 10^{-3} - x$		x		زيادة
الحالة النهائية	$8 \times 10^{-3} - x_{\text{éq}}$		$4 \times 10^{-3} - x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$		زيادة

من أجل حساب $x_{\text{éq}}$ لدينا طريقتان هما :

الطريقة الأولى : عند نصف التكافؤ كان لدينا $n(\text{OH}^-) = 6,0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ ، وهذه الكمية من جدول التقدّم هي نفسها

$$x_{\text{éq}} = 4 \times 10^{-3} - 6 \times 10^{-12} \approx 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(أهملنا 6×10^{-12} أمام 4×10^{-3})

الطريقة الثانية :

لدينا من جدول التقدم $x_{\text{eq}} = n(\text{HCOO}^-)$

قانون انحفاظ الشحنة يعطينا $[\text{OH}^-] + [\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol/L} , \quad [\text{Na}^+] = \frac{C_b \times V'}{V_a + V'} = \frac{0,25 \times 16}{96} = 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \text{ولدينا :}$$

$$[\text{OH}^-] = 6,25 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

وباهمال $[\text{OH}^-]$ ، نكتب $[\text{HCOO}^-] \approx [\text{Na}^+] = 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

$$x_{\text{eq}} = n(\text{HCOO}^-) = [\text{HCOO}^-] (V_a + V') = 4,2 \times 10^{-2} \times 0,096 = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

بواسطة إحدى الطرق نحسب نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعايرة $\tau = \frac{x_{\text{eq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{4 \times 10^{-3}}{4 \times 10^{-3}} = 1$ ، ومنه نستنتج أن تفاعل المعايرة

هو تفاعل تام .

ملاحظة : يمكن أن نحسب التقدم النهائي بواسطة أي حجم مضاف من المحلول الأساسي ، أقصد ليس فقط في نقطة نصف

التكافؤ ، معناه يكفي أن نعرف حجم المحلول الأساسي المضاف وقيمة pH المزيج عند إضافة هذا الحجم .

التمرين 28



- 2

تذكرة رياضية : لتكن الدالة $y = f(x)$. إن المشتق الثاني لهذه الدالة يحدد نقطة انعطاف بيان الدالة إن وجدت هذه النقطة .

إن حل المعادلة $f''(x) = 0$ يحدد فاصلة نقطة الإنعطاف .

لو رسمنا بيان المشتق الأول $f'(x)$ لوجدناه يمر بنهاية حدية لها نفس فاصلة نقطة الانعطاف .

بالنسبة لموضوعنا الدالة هي $\text{pH} = f(V_B)$ والبيان يحتوي على نقطتي انعطاف ، إحداهما واضحة جدا هي نقطة التكافؤ .

مشتق هذه الدالة هو $\frac{dpH}{dV_B}$ ، معنى هذا أن بيان المشتق الثاني (اللون الأحمر) يمر بنقطة التكافؤ .

ملاحظة : البيان $\text{pH} = f(V_B)$ يمكن رسمه من القيم التجريبية لـ pH و V_B ، لكن البيان $\frac{dpH}{dV_B} = g(V_B)$ لا نمثله إلا بواسطة

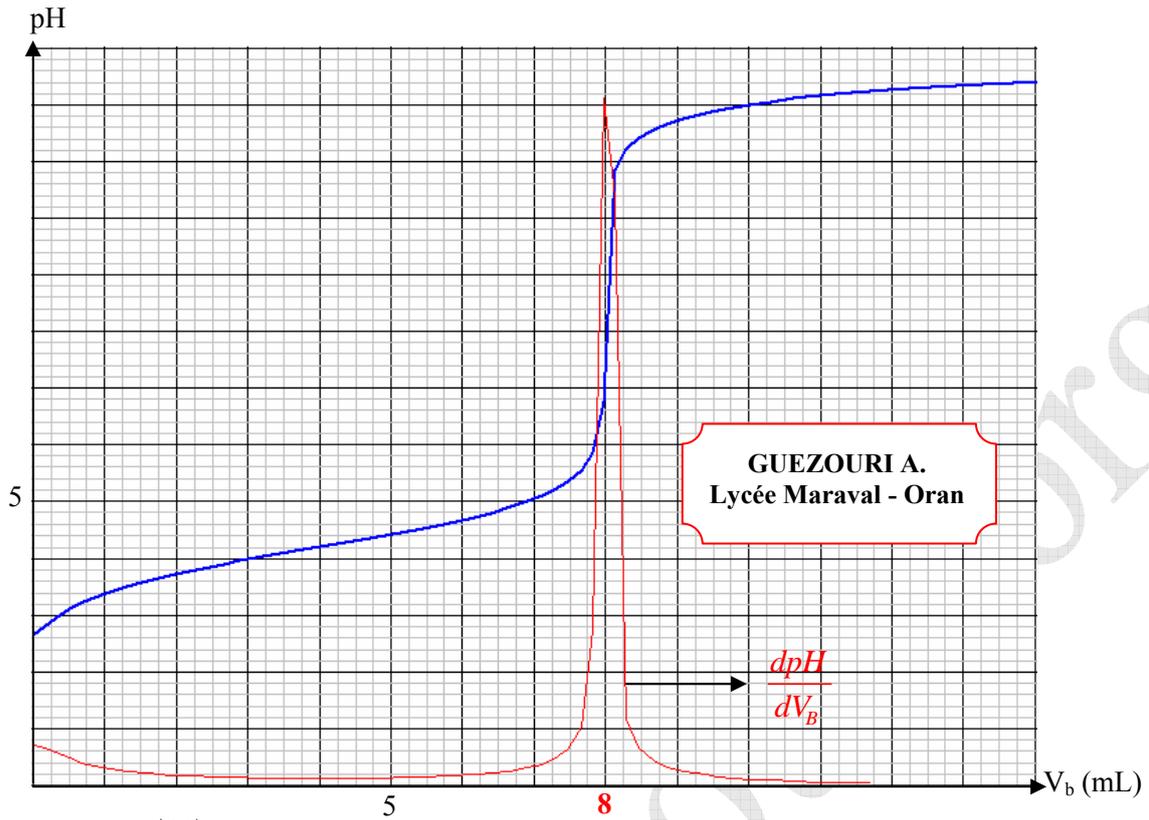
برنامج معلوماتي .

من الشكل - 1 نستنتج حجم المحلول الأساسي المضاف عند التكافؤ : $V_{\text{bE}} = 8 \text{ mL}$ لأن قيمة هذا الحجم هي فاصلة النهاية العظمى

$$\text{بيان الدالة } g(V_B) = \frac{dpH}{dV_B}$$

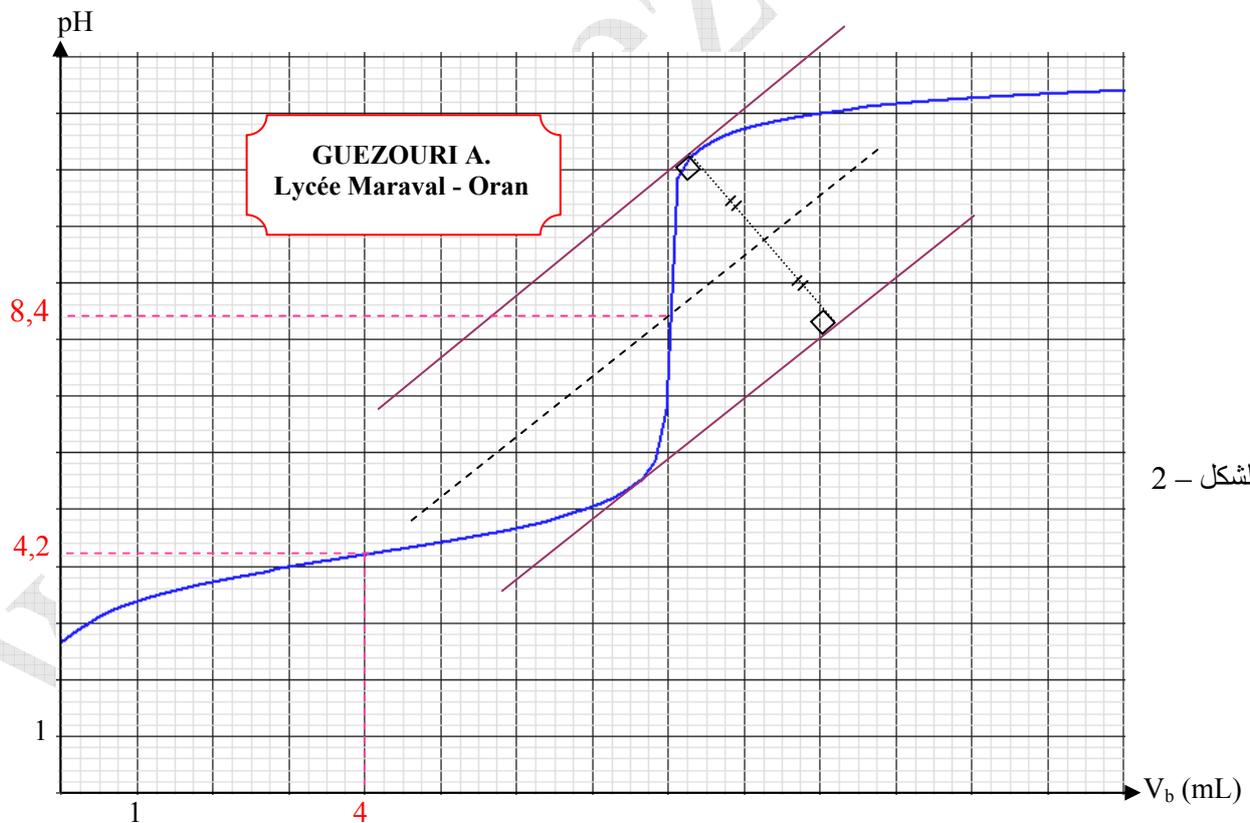
البيان المرسوم في الكتاب غير دقيق ، وقد رسمنا البيان الدقيق والذي يكون فيه $V_{\text{bE}} = 8 \text{ mL}$.

في معطيات التمرين $C_b = 1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$



الشكل - 1

من الشكل - 2 ، وبواسطة طريقة المماسات المتوازية نحدد ترتيب نقطة التكافؤ $\text{pH}_E = 8,4$



الشكل - 2

3 - عند نقطة التكافؤ يكون عدد مولات الحمض مساويا لعدد مولات الأساس $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = n(\text{OH}^-)$ ، وبالتالي :

$$C_a V_a = C_b V_{bE} \text{ ، ومنه : } C_a = \frac{C_b V_{bE}}{V_a} = \frac{0,1 \times 8}{10} = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol / L}$$

4 - من أجل الحجم $V_b = 4 \text{ mL}$ يكون pH المزيج مساويا للقيمة 4,2 ، وبالتالي $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,2} = 6,31 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

ومنه $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{6,31 \times 10^{-5}} = 1,6 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$. أما عدد مولات OH^- فهو $n(\text{OH}^-) = [\text{OH}^-] \times (V_a + V_{bE})$

$$n(\text{OH}^-) = 1,6 \times 10^{-10} \times (10 + 4) \times 10^{-3} = 2,24 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

5 - ننشئ جدول التقدّم :

كمية مادة حمض البنزويك هي $C_a V_a = 0,08 \times 10 \times 10^{-3} = 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

كمية مادة الأساس هي $C_b V_{bE} = 0,1 \times 4 \times 10^{-3} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(aq)}$	$+$	$\text{OH}^-_{(aq)}$	$=$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(aq)}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$t = 0$	8×10^{-4}		4×10^{-4}		0		زيادة
الحالة الانتقالية	$8 \times 10^{-4} - x$		$4 \times 10^{-4} - x$		x		زيادة
الحالة النهائية	$8 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}}$		$4 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$		زيادة

عندما أضفنا الحجم $V_b = 4 \text{ mL}$ كان لدينا في المزيج عدد مولات OH^- هو $n(\text{OH}^-) = 2,24 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ ، وهذا العدد هو

نفسه $4 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}}$ ، وبالتالي : $x_{\text{éq}} = 4 \times 10^{-4} - 2,24 \times 10^{-12} \approx 4 \times 10^{-4} \text{ mol}$

المتفاعل المحدّ هو الأساس ، أي شوارد OH^- ، وبالتالي $x_{\text{max}} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol}$

النسبة النهائية لتقدّم تفاعل المعايرة هي : $\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{4 \times 10^{-4}}{4 \times 10^{-4}} = 1$ ، ونستنتج أن تفاعل المعايرة هو تفاعل تام .

التمرين 29

1 - لكي نبيّن أن حمض البنزويك (حمض البنزين) هو حمض ضعيف نقارن بين $[\text{H}_3\text{O}^+]$ والتركيز المولي للحمض C_1 .

لدينا $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,1} = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ، ولدينا $C_1 = 0,10 \text{ mol/L}$ ، ومنه $[\text{H}_3\text{O}^+] < C_1$

ومن هذا نستنتج أن حمض البنزويك لم يتشرد كلياً في الماء ، وبالتالي هو حمض ضعيف .

2 - معادلة التفاعل مع الماء : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

عبارة ثابت الحموضة للتنائية $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$: $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_f}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_f}$

3 - المحلول المائي لبنزوات الصوديوم يحتوي على الشوارد Na^+ ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ، H_3O^+ ، OH^-

إن شاردة البنزوات $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ تتفاعل مع الماء لأنها أساس مرافق لحمض ضعيف .

معادلة تفاعلها مع الماء هي : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$ (1)

فتفاعلها هذا مع الماء تضيف للمحلول شوارد OH^- مما يجعل هذا المحلول ذا طبيعة أساسية .

حذّر : لا تقول بأن في نفس الوقت لما إزدادت شوارد OH^- في المحلول إزداد كذلك الحمض $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

هذا الكلام خطأ لأن جزيئات الحمض لا تغير الـ pH . الذي يغير الـ pH هي شوارد H_3O^+ .

لكي نبيّن أن شاردة البنزوات هي أساس ضعيف نقارن بين التركيز المولي لبنزوات الصوديوم الذي هو نفسه التركيز المولي

للبنزوات ، لأن بنزوات الصوديوم تتشرد كلياً في الماء ، والتركيز المولي لشوارد OH^- .

لدينا $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-8,1} = 7,9 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ ، ومن الجداء الشاردي للماء نستنتج التركيز المولي لشوارد

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{7,9 \times 10^{-9}} = 1,26 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$
 الهيدروكسيد :

لدينا $C_2 = 10^{-2} \text{ mol/L}$ وهذه القيمة أكبر بكثير من $[OH^-]$ ، وبالتالي شاردة البنزوات أساس ضعيف .

4 - كتبنا معادلة تفاعل البنزوات مع الماء (انظر المعادلة 1)

$$K = \frac{[OH^-]_f \times [C_6H_5COOH]_f}{[C_6H_5COO^-]_f}$$
 ثابت التوازن لهذا التفاعل :

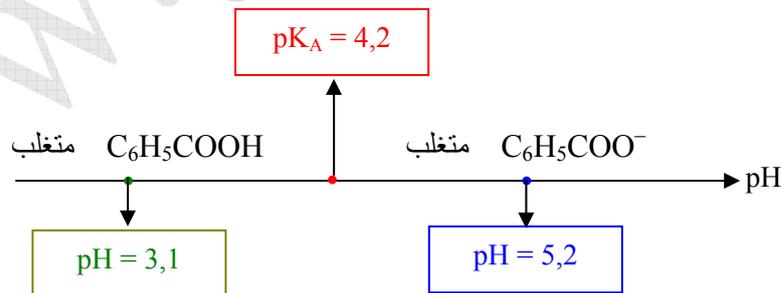
5 -

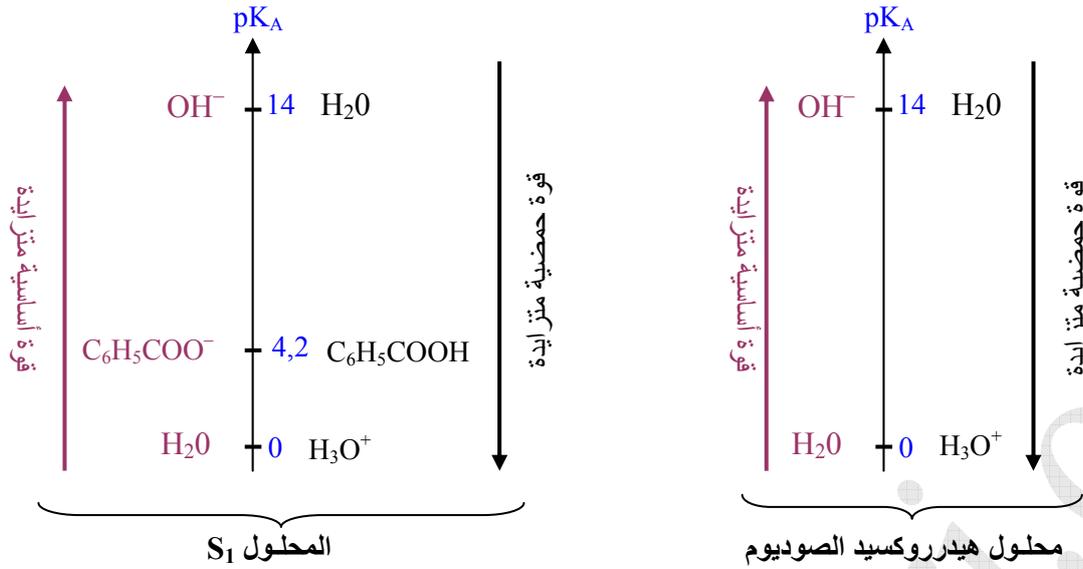
$$pH = pK_A + \text{Log} \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]}$$
 من العلاقة

نستنتج أنه لما يكون في المحلول $pH = pK_A$ للتنائية $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$ ، يكون تركيزا الفردين الكيمائيين في هذه الثنائية متساويين .

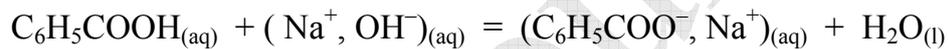
أما لما يصبح pH أكبر من pK_A يصبح $\text{Log} \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} > 0$ ، أي أن البسط أكبر من المقام في النسبة

، وبالتالي يكون الفرد المتغلب من أجل $pH = 5,2$ هو $C_6H_5COO^-$ ، أي الصفة المتغلبة هي الصفة الأساسية .





7 - معادلة تفاعل S₁ مع هيدروكسيد الصوديوم :



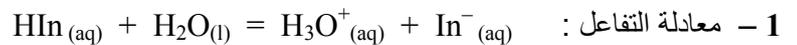
ثابت التوازن :

$$K = \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH] \times [OH^-]} = \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH] \times [OH^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{A1}}{K_e} = 10^{pK_e - pK_{A1}} = 6,31 \times 10^9$$

لدينا $K > 10^4$ ، إذن التفاعل تام .

التمرين 30

pH = 4,2 (ليس 4,18)



2 - $[H_3O^+]_f = 10^{-pH} = 10^{-4,2} = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

3 - كمية مادة الحمض الابتدائية هي $n(HIn) = C_0 V = 2,9 \times 10^{-4} \times 0,1 = 2,9 \times 10^{-5} \text{ mol}$

	$HIn_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	=	$H_3O^+_{(aq)}$	+	$In^-_{(aq)}$
$t = 0$	$2,9 \times 10^{-5}$		زيادة		0		0
نهاية التفاعل	$2,9 \times 10^{-5} - x_{\text{éq}}$		زيادة		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$

من جدول التقدم لدينا : $x_f = n(H_3O^+)$ و $x_{\text{max}} = C_0 V$

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{[H_3O^+] \times V}{C_0 \times V} = \frac{[H_3O^+]}{C_0} = \frac{6,3 \times 10^{-5}}{2,9 \times 10^{-4}} = 0,22$$

النسبة النهائية للتقدم هي

لدينا نسبة التقدم النهائي $\tau < 1$ ، وبالتالي الحمض (الكاشف الملون) لا يتشرد كلياً في الماء .

$$(1) \quad K_A = \frac{[H_3O^+] \times [In^-]}{[HIn]} \quad \text{هو (HIn / In}^- \text{) حمض / أساس} \quad \text{ثابت الحموضة للثنائية أساس / حمض}$$

5 - في حالة حمض ضعيف في الماء $K_A = K$.

الأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول هي : H_3O^+ ، OH^- ، In^- ، HIn

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{6,3 \times 10^{-5}} = 1,6 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \quad , \quad [H_3O^+] = [In^-] = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

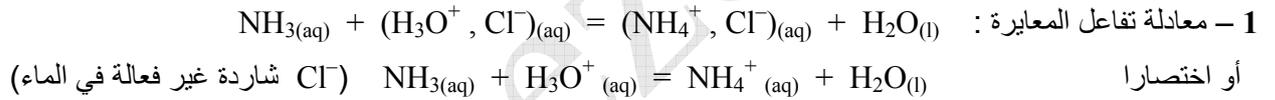
$$[HIn] = C_0 - [H_3O^+] = 2,9 \times 10^{-4} - 6,3 \times 10^{-5} = 2,27 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{بالتعويض في العلاقة (1)} \quad K_A = \frac{(6,3 \times 10^{-5})^2}{2,27 \times 10^{-4}} = 1,75 \times 10^{-5} \quad \text{(هذه القيمة توافق pH = 4,2 وليس pH = 4,18)}$$

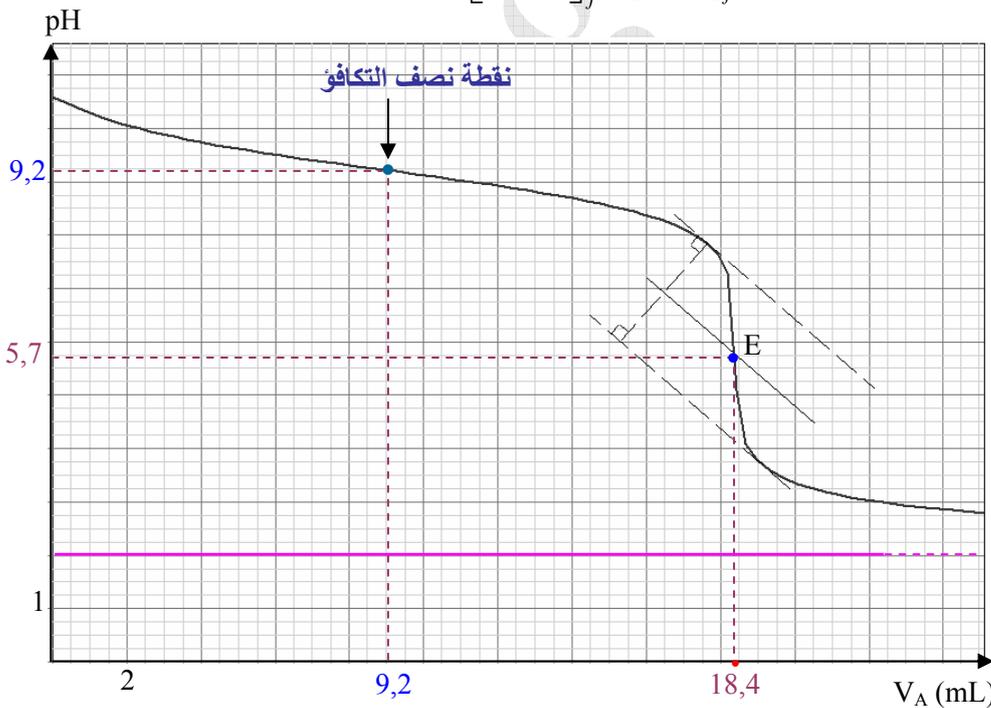
6 - $pK_A = -\text{Log } K_A = -\text{Log } 1,75 \times 10^{-5} = 4,7$ ، ونستنتج من الجدول أن الكاشف الملون هو أخضر بروموكروزول .

التمرين 31

.... ، يُسكب تدريجياً محلول (وليس محلولاً)



$$2 - \text{ثابت التوازن : } K = \frac{[NH_4^+]_f}{[H_3O^+]_f \times [NH_3]_f} = \frac{1}{K_A} = \frac{1}{10^{-9,2}} = 10^{9,2} = 1,6 \times 10^9$$



3 - نقطة التكافؤ (انظر للشكل)

4 - الأنواع الكيميائية التي تشكل أغلبية :

إذا كان المقصود هو الأفراد الكيميائية

المتغلبة في الثنائية NH_4^+ / NH_3

التي قيمة pK_A لها هو 9,2 (من البيان)

يكون الجواب كما يلي :

حسب العلاقة :

$$pH = pK_A + \text{Log} \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

- من أجل $pH = 2$ و $pH = 5,2$

لدينا $pH < pK_A$ ، إذن المتغلب

هو الحمض NH_4^+

- من أجل $pH = 9,2$:

$$[NH_4^+] = [NH_3] \text{ ، إذن } pH = pK_A$$

لكن المقصود ليس هذا ، والدليل على ذلك هو إعطاء قيمتين لـ pH كلاهما أقل من pK_A (ذكرنا هذه الملاحظات حتى لا يتقيد التلميذ بالحل المقترح في الكتاب)

المقصود في هذا السؤال هو التغلب بالنسبة لكل الأفراد الكيميائية في المزيج .

• من أجل $pH = 2$

نعلم أن التركيز المولي للمحلول الحمضي هو $C_A = 0,01 \text{ mol/L}$ ، وبالتالي $pH = -\text{Log } C_A = 2$ ، البيان $pH = f(V_B)$ يقبل المستقيم $pH = 2$ خطأ مقاربا .

ما معنى هذا ؟

معناه أننا لكي نحصل على $pH = 2$ للمزيج يجب أن نواصل إضافة المحلول الحمضي من السحاحة بعد نقطة التكافؤ إلى أن يصبح حجم المزيج يساوي تقريبا حجم المحلول الحمضي ، أي أن حجم المحلول الأساسي الذي كان موجودا في البيشر يصبح مهملا أمام حجم المزيج ، وكأن المزيج هو نفسه الحمض ، وبالتالي يكون لهذا المزيج قيمة لـ pH قريبة جدا من 2 .

الأنواع الكيميائية التي تشكل الأغلبية هي H_3O^+ ، Cl^-

• من أجل $pH = 5,2$ (أغلب الظن أن التمرين يقصد $pH = 5,7$ ، أي نقطة التكافؤ) ، نعتبر $pH = 5,7$.

الفرق بين القيمتين لا يؤثر كثيرا ، ما دامت القيمتان تجاوران نقطة التكافؤ .

الأنواع الكيميائية الموجودة عند نقطة التكافؤ هي : H_3O^+ ، OH^- ، NH_4^+ ، Cl^- ، NH_3 .

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-5,7} = 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{2 \times 10^{-6}} = 5,0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$[Cl^-] = \frac{C_A V_{AE}}{V_B + V_{AE}} = \frac{0,01 \times 18,4}{38,4} = 4,8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

حسب قانون انحفاظ الشحنة في المحلول : $[NH_4^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-]$ (1)

وبإهمال $[OH^-]$ لأنه فائق القلة ، وكذلك $[H_3O^+]$ لأنه صغير أمام $[Cl^-]$ ، ومنه $[NH_4^+] \approx [Cl^-] = 4,8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

حسب قانون انحفاظ مادة النشادر في المحلول : $[NH_3] = \frac{C_B V_B}{V_B + V_{AE}} - [NH_4^+]$ (2)

النسبة $\frac{C_B V_B}{V_B + V_{AE}}$ هي التركيز المولي للأساس بعدما تمدد في المزيج ، أي بعد إضافة 18,4 mL من المحلول الحمضي

نستخرج $[NH_4^+]$ من العلاقة (1) : $[NH_4^+] = [Cl^-] - [H_3O^+]$ (3)

(لا نهمل هذه المرة $[H_3O^+]$ لأن كمية مادة النوع المعايير تكون قليلة بجوار نقطة التكافؤ ، في حالة الحموض والأسس الضعيفة)

نعوض عبارة $[NH_4^+]$ من العلاقة (3) في العلاقة (2) ، مع العلم أن $\frac{C_A V_{AE}}{V_B + V_{AE}} = \frac{C_B V_B}{V_B + V_{AE}}$ (التكافؤ)

$$[NH_3] = [Cl^-] - ([Cl^-] - [H_3O^+]) = [H_3O^+] = 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

وبالتالي نجد : $[NH_3] = [Cl^-] - ([Cl^-] - [H_3O^+]) = [H_3O^+] = 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ، إذن عند نقطة التكافؤ تكون الشارديتان NH_4^+ و Cl^- هما المتغلبتان .

• $\text{pH} = 9,2$ (نقطة نصف التكافؤ) لأن pK_A الثنائية $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ هو 9,2

عند نقطة نصف التكافؤ يكون $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{6,3 \times 10^{-10}} = 1,6 \times 10^{-5} \text{ mol/L} , \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9,2} = 6,3 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

لدينا : $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{6,3 \times 10^{-10}} = 1,6 \times 10^{-5} \text{ mol/L} , \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9,2} = 6,3 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$

حيث V' هو حجم الحمض المضاف عند نصف التكافؤ .

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_a V'}{V_b + V'} = \frac{0,01 \times 9,2}{29,2} = 3,15 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

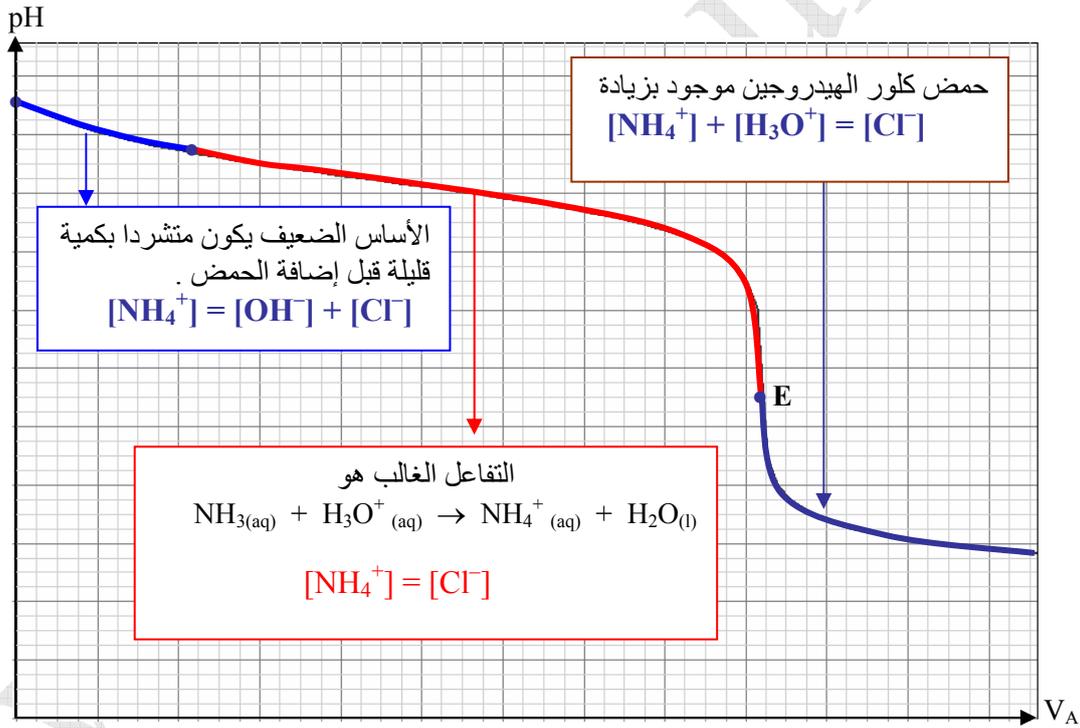
حسب قانون انحفاظ الشحنة في المحلول : $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$ ، وبإهمال $[\text{OH}^-]$ و $[\text{H}_3\text{O}^+]$ نكتب

$$[\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-] = 3,15 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

الأنواع الكيميائية التي تشكل أغلبية عند نصف التكافؤ هي : NH_3 ، NH_4^+ ، Cl^-

ملاحظة : بإمكانك الإجابة عن هذا السؤال بدون حساب وذلك بالاستعانة بالخلاصة التالية :

خلاصة عامة (بإمكانك الاستعانة بها في بيانات أخرى)

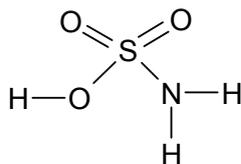
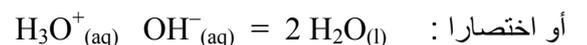
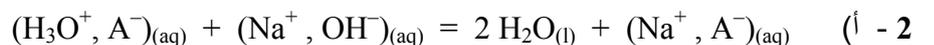


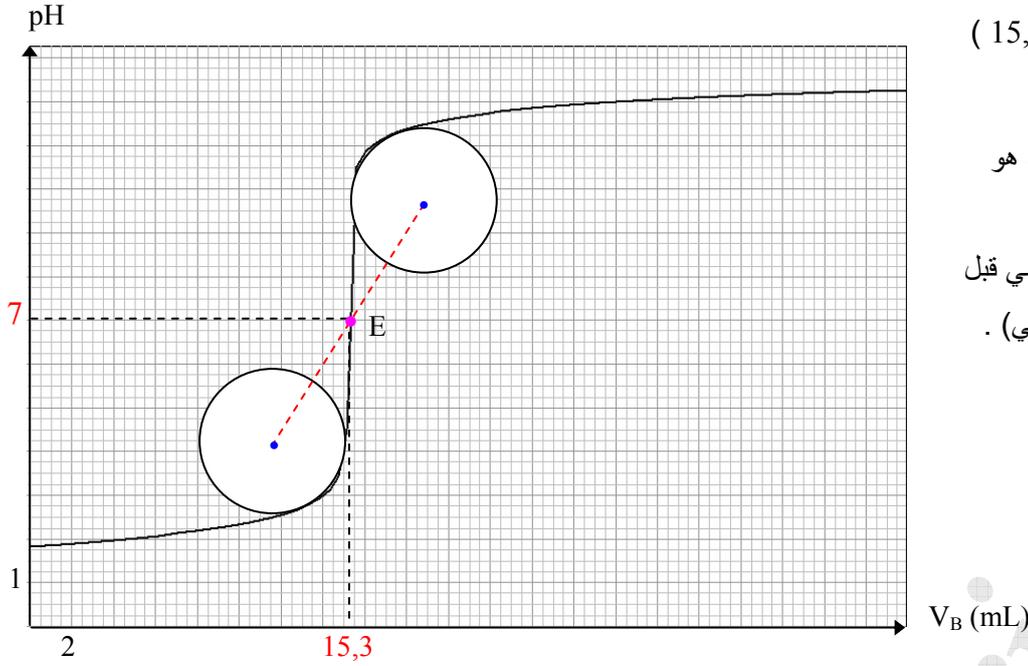
التمرين 32

حمض السولفاميك هو حمض قوي ، يتشرد كلياً في الماء صيغته المفصلة

كثافته الجزيئية المولية 97 g/mol .

1 - معادلة تفاعل الحمض مع الماء :





(ب) نقطة التكافؤ E (7 , 15,3 mL)

$$C_A V_A = C_B V_{BE} \quad (\rightarrow)$$

حجم المحلول الحمضي الذي عايرناه هو

$$V_A = 20 + 80 = 100 \text{ mL}$$

(أضفنا الماء المقطر للمحلول الحمضي قبل

الشرع في إضافة المحلول الأساسي) .

$$C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A}$$

$$C_A = \frac{0,1 \times 15,3}{100} = 1,53 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

لقد مددنا المحلول قبل معايرته بـ 5 مرات ، أي ضاعفنا حجمه بـ 5 مرات (كان الحجم 20 mL وأصبح 100 mL)

إن تركيز المحلول S هو $C'_A = 5 C_A = 5 \times 1,53 \times 10^{-2} = 7,65 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

كمية مادة الحمض في المحلول S هي $n = C'_A \times V = 7,65 \times 10^{-2} \times 0,2 = 1,53 \times 10^{-2} \text{ mol}$

كتلة الحمض في المحلول S هي $m = n \times M = 1,53 \times 10^{-2} \times 97 = 1,48 \text{ g}$

$$p = 82 \% \quad , \quad p = \frac{1,48}{1,8} = 0,82 \text{ هي نسبة النقاوة في الحمض}$$

(هـ) الكاشف الملون الأنسب لهذه المعايرة هو أزرق البروموتيمول لأن مجال تغير لونه يشمل نقطة التكافؤ .

التمرين 33

1 - النسبة المئوية الكتلية لهيدروكسيد الصوديوم 20 % معناه : 100 g من هذا المحلول لا يحتوي إلا على 20 g من NaOH

هذه الـ 100 g من المحلول غير النقي تشغل حجماً معيناً لأن هذه المادة سائلة . هذا الحجم نحسبه بقانون الكتلة الحجمية $V = \frac{m}{\rho}$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{20}{40} = 0,5 \text{ mol} \text{ ، ولدينا عدد مولات هيدروكسيد الصوديوم هو } V = \frac{100}{1230} = 0,081 \text{ L}$$

$$[NaOH] = C'_B = \frac{n}{V} = \frac{0,5}{0,081} = 6,2 \text{ mol/L} \text{ فهو أما التركيز المولي فهو}$$

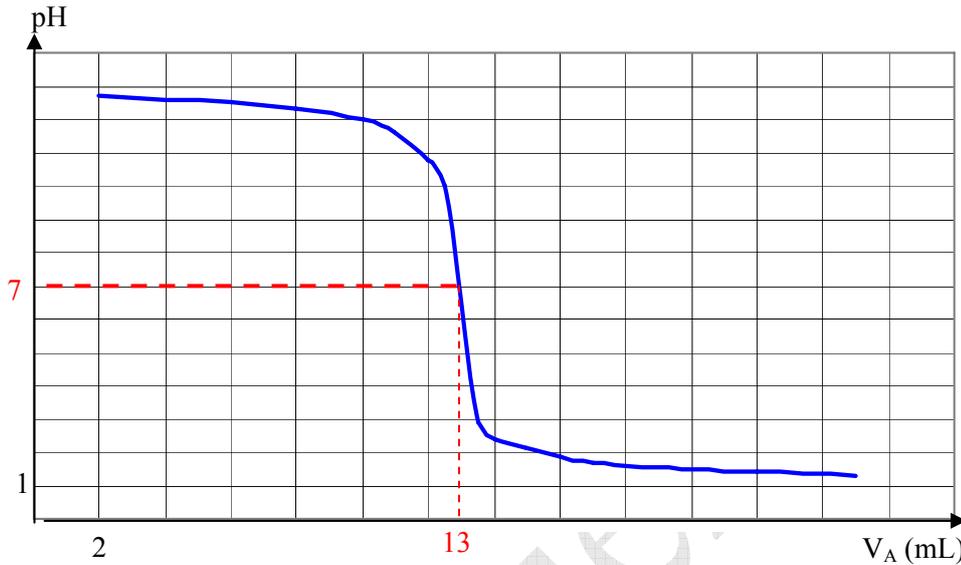
الطريقة هي : نأخذ بواسطة مصاصة حجما $V' = 10 \text{ mL}$ مثلا ونصبه في حوجة سعتها 1000 mL ونكمل الحجم بالماء المقطر

ونكون بذلك قد ضاعفنا الحجم 100 مرة ، أي $\frac{1000}{10}$. في هذه الحالة يصبح التركيز المولي للمحلول S هو :

$$C_B = \frac{6,2}{100} = 6,2 \times 10^{-2} \text{ mol / L}$$

3 - أ) معادلة تفاعل المعايرة : $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-)_{(\text{aq})} + (\text{Na}^+, \text{OH}^-)_{(\text{aq})} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + (\text{Na}^+, \text{Cl}^-)_{(\text{aq})}$

أو اختصارا : $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$



ب) البيان $\text{pH} = f(V_A)$

ج) إحداثي نقطة التكافؤ

E (13 mL , 7)

د) التركيز المولي للمحلول S هو C'_B ، حيث $C'_B = \frac{C_A V_{AE}}{V_B} = \frac{0,1 \times 13}{20} = 0,065 \text{ mol / L}$

أما التركيز المولي للمحلول المركز فيضرب بـ 100 ويصبح $C''_B = 6,5 \text{ mol/L}$.

هـ) المقارنة : تقتضي منا المقارنة أن نحسب الإرتياب النسبي في التركيز المولي

، أي أن الدقة في هذه العملية كانت حوالي 5 % ، وهي دقة جدّ معقولة . $\frac{\Delta C_B}{C_B} = \frac{|C'_B - C''_B|}{C'_B} = \frac{|6,2 - 6,5|}{6,2} = 0,05$

إذن يمكن أن نقول أن النتيجة التجريبية والمحسوبة في السؤال - 1 متطابقتان .