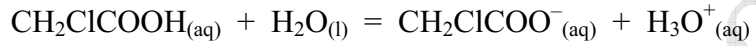


التمرين 23



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	$10^{-3} - x_{\text{eq}}$	زيادة	x_{eq}	x_{eq}

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	$10^{-3} - x_{\text{eq}}$	زيادة	x_{eq}	x_{eq}

ملاحظة : القيم الصحيحة لـ pH هي $pH_1 = 3,55$ ، $pH_2 = 2,7$

2 - بالنسبة لمحلول حمض الإيثانويك :

$$[\text{OH}^-] = 10^{pH_1 - 14} = 10^{3,55 - 14} \approx 3,55 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \quad , \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH_1} = 10^{-3,55} = 2,82 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{x_{\text{eq}}}{V_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] V_1}{V_1} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,82 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \text{من جدول التقدّم :}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_1 V_1 - x_{\text{eq}}}{V_1} = C_1 - [\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \times 10^{-3} - 2,82 \times 10^{-4} = 4,72 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

بالنسبة لمحلول حمض أحادي كلور الإيثانويك :

$$[\text{OH}^-] = 10^{pH_2 - 14} = 10^{2,7 - 14} \approx 5,0 \times 10^{-12} \text{ mol/L} \quad , \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH_2} = 10^{-2,7} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_2\text{ClCOO}^-] = \frac{x_{\text{eq}}}{V_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] V_2}{V_2} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{من جدول التقدّم :}$$

$$[\text{CH}_2\text{ClCOOH}] = \frac{C_2 V_2 - x_{\text{eq}}}{V_2} = C_2 - [\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3} = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+]_f \times [CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} = \frac{(2,82 \times 10^{-4})^2}{4,72 \times 10^{-3}} = 1,68 \times 10^{-5} \quad - 3$$

$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+]_f \times [CH_2ClCOO^-]_f}{[CH_2ClCOOH]_f} = \frac{(2 \times 10^{-3})^2}{3 \times 10^{-3}} = 1,33 \times 10^{-3}$$

ملاحظة : نعلم أن قيمة ثابت الحموضة تتعلق فقط بدرجة الحرارة . حيث أن القيمتين المحسوبتين توافقان درجة الحرارة $25^\circ C$.

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

لدينا كمية مادة الحمض $n = \frac{m}{M} = \frac{0,305}{122} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ، وبتعويض قيمة n 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

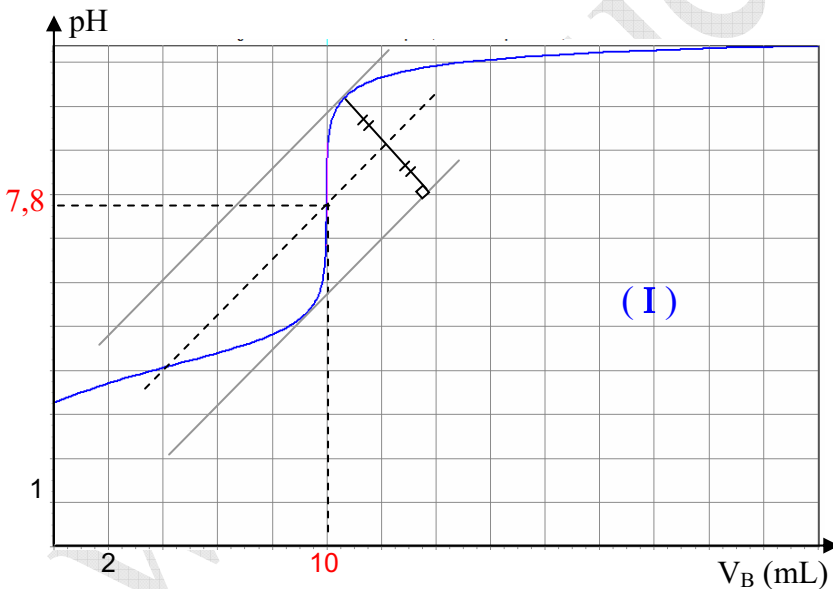
لأن pH الابتدائي يساوي 3,3 ، معناه :

$[H_3O^+] = 10^{-3,3} \text{ mol/L}$ وهي قيمة أصغر من C .

لكن حجم المحلول الأساسي المضاف عند التكافؤ

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

البيانان (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 $pH = pK_A + \log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}$ ، نضع $[HCOO^-] = [HCOOH]$ ، وبالتالي يكون

$$pH = pK_A + \log 1$$

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 :

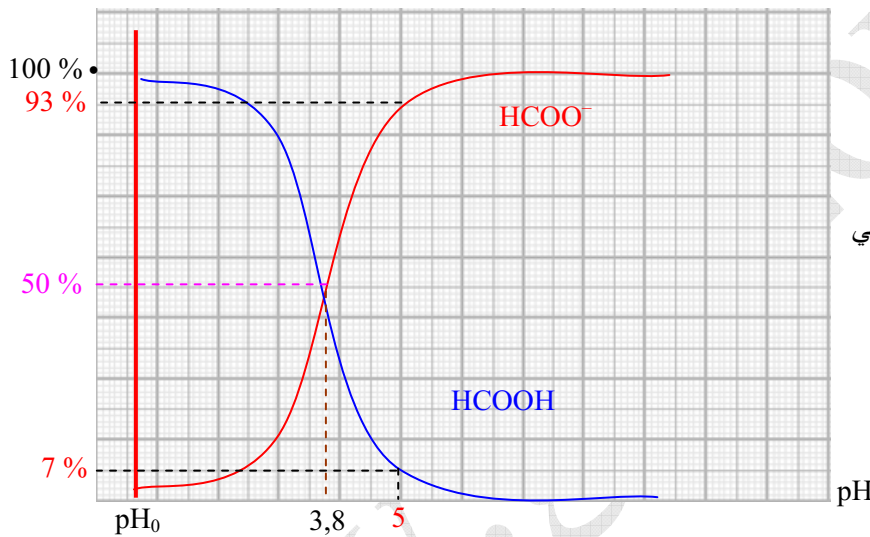
$$[HCOOH] + [HCOO^-] = 100 \text{ ، إذن : } 2 [HCOO^-] + [HCOO^-] = 100 \text{ ، ومنه : } 3[HCOO^-] = 100$$

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

الـ pH الموافق لهاتين النسبتين هو 3,5 .

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

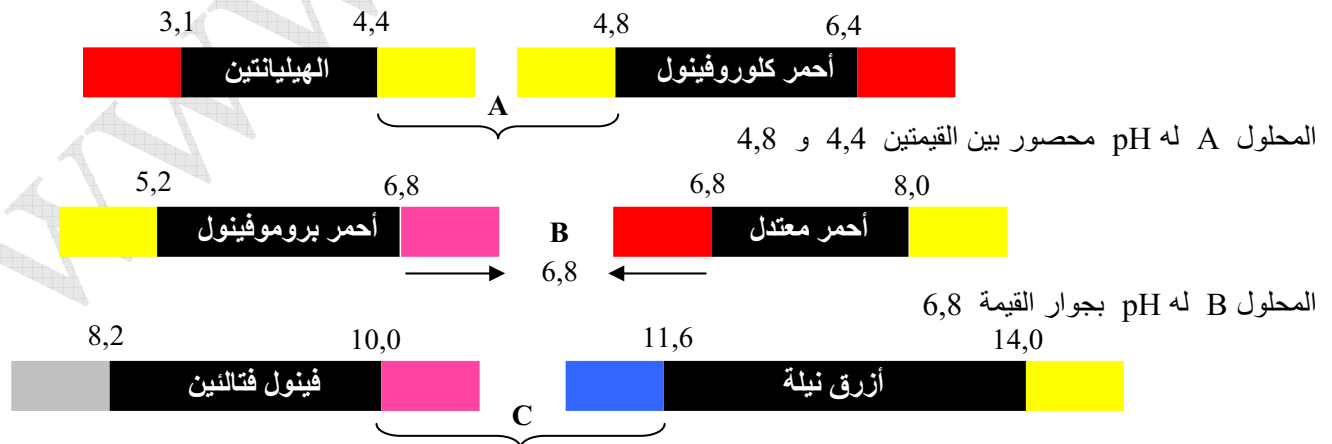
$$pH = pK_A + \log \frac{1}{2} = 3,8 - 0,3 = 3,5$$



شكل تقريبي

التمرين 26

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



المحلول C له pH محصور بين القيمتين 10 و 11,6

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

لكي نضيق 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 : $\text{HCOOH}_{(aq)} + (\text{Na}^+, \text{OH}^-)_{(aq)} = (\text{Na}^+, \text{HCOO}^-)_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

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 $[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,8} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

من الجدء الشاردي للماء في الدرجة 25°C نستنتج $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{1,6 \times 10^{-4}} = 6,25 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$

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

جدول التقدّم : نحسب أولا كمية مادة الحمض والأساس الابتدائيّان .

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

$$n(OH^-) = C_b \times \frac{1}{2} V_{bE} = 0,25 \times 0,016 = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

نضع $V' = \frac{1}{2} V_{bE}$ ، وهو الحجم من الأساس المضاف عند

نصف التكافؤ ، ونرمز للتقدم عند نصف التكافؤ بـ x_{eq} (معناه *équilibre*)

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	$8 \times 10^{-3} - x_{\text{eq}}$		$4 \times 10^{-3} - x_{\text{eq}}$		x_{eq}		زيادة

حساب x_{eq} :

عند نصف التكافؤ كان لدينا $n(OH^-) = 6,0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ ، وهذه الكمية من جدول التقدم هي نفسها $4 \times 10^{-3} - x_{\text{eq}}$

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

(أهملنا 6×10^{-12} أمام 4×10^{-3})

لدينا 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 .

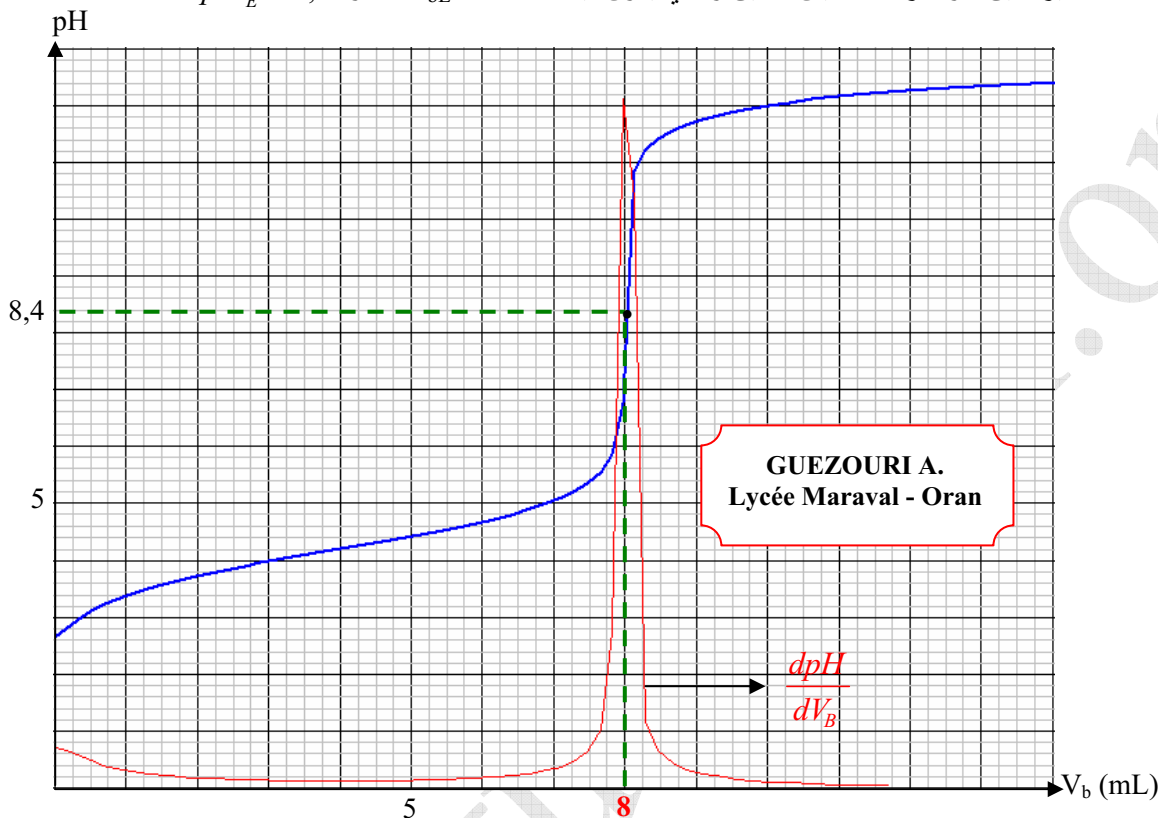
التمرين 28



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

ليبيان الدالة $g(V_B) = \frac{dpH}{dV_B}$ ، قيمة التركيز المولي للمحلول الأساسي المعطاة هي $C_b = 1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

البيان المرسوم في الكتاب غير دقيق ، وقد رسمنا البيان الدقيق والذي يكون فيه $V_{bE} = 8 \text{ mL}$ ، و $pH_E = 8,4$



3 - عند نقطة التكافؤ تكون كمية مادة الحمض مساوية لكمية مادة الأساس $n(C_6H_5COOH) = n(OH^-)$ ، وبالتالي :

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

4 - من أجل الحجم $V_b = 4 \text{ mL}$ يكون pH المزيج مساويا للقيمة 4,2 ، وبالتالي $[H_3O^+] = 10^{-4,2} = 6,31 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

ومنه $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{6,31 \times 10^{-5}} = 1,6 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$. أما كمية مادة OH^- فهي $n(OH^-) = [OH^-] \times (V_a + V_b)$

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

5 - 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 $C_b V_b = 0,1 \times 4 \times 10^{-3} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

	$C_6H_5COOH_{(aq)}$	$OH^-_{(aq)}$	$=$	$C_6H_5COO^-_{(aq)}$	$H_2O_{(l)}$
الحالة الابتدائية	8×10^{-4}	4×10^{-4}		0	زيادة
الحالة الانتقالية	$8 \times 10^{-4} - x$	$4 \times 10^{-4} - x$		x	زيادة
الحالة النهائية	$8 \times 10^{-4} - x_{eq}$	$4 \times 10^{-4} - x_{eq}$		x_{eq}	زيادة

عندما أضفنا الحجم $V_b = 4 \text{ mL}$ كان لدينا في المزيج كمية مادة OH^- هي $n(\text{OH}^-) = 2,24 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ ، وهذا العدد هو نفسه $x_{\text{eq}} - 4 \times 10^{-4}$ ، وبالتالي : $x_{\text{eq}} = 4 \times 10^{-4} - 2,24 \times 10^{-12} \approx 4 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ، وبالتالي $x_{\text{max}} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ، أي شوارد OH^- هو الأساس ، وبالتالي

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

التمرين 29

1 - لكي نبين 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 $[\text{H}_3\text{O}^+] < C_1$ ، وبالتالي هو حمض ضعيف .

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

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

3 - المحلول المائي لبنزوات الصوديوم يحتوي على الشوارد OH^- ، H_3O^+ ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ، Na^+ إن شاردة البنزوات $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ تتفاعل مع الماء لأنها أساس مرافق لحمض ضعيف .

معادلة تفاعلها مع الماء هي : $(1) \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$ فبتفاعلها هذا مع الماء تضيف للمحلول شوارد OH^- مما يجعل هذا المحلول ذا طبيعة أساسية .

لكي نبين أن شاردة البنزوات هي أساس ضعيف في الماء نقارن بين التركيز المولي لبنزوات الصوديوم الذي هو نفسه التركيز المولي للبنزوات (لأن بنزوات الصوديوم تتحلل كلياً في الماء) والتركيز المولي لشوارد OH^- .

لدينا $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-8,1} = 7,9 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ ، ومن الجداء الشاردي للماء نستنتج التركيز المولي لشوارد

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{7,9 \times 10^{-9}} = 1,26 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

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

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

$$K = \frac{[\text{OH}^-]_f \times [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_f}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_f} : \text{ثابت التوازن لهذا التفاعل}$$

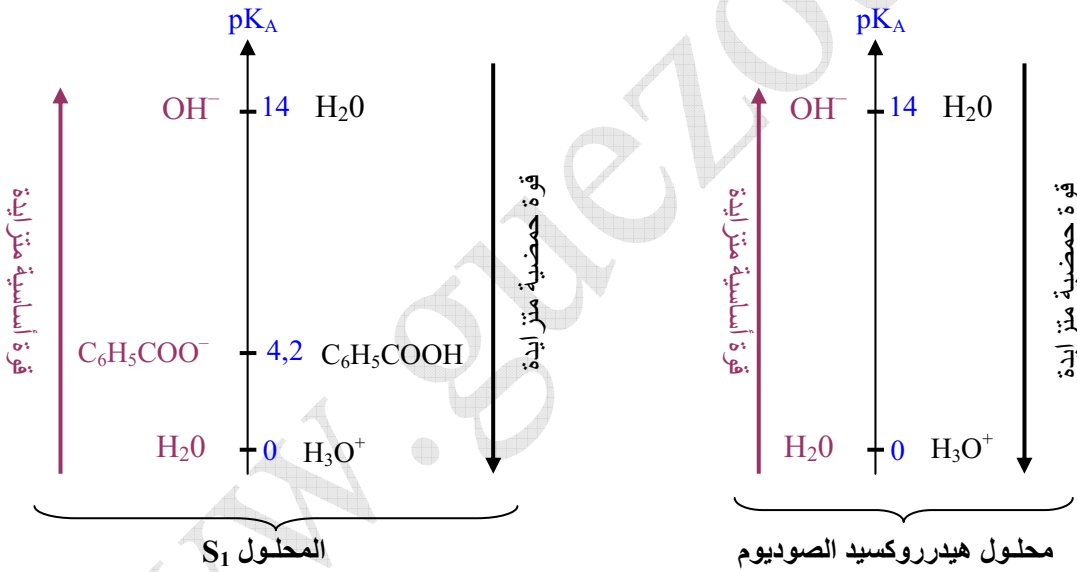
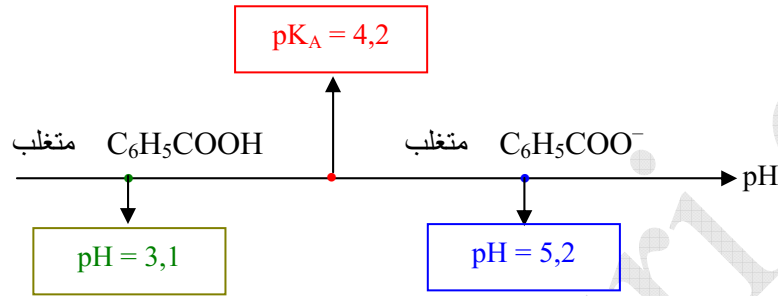
- 5

$$\text{من العلاقة } \text{pH} = \text{pK}_A + \text{Log} \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$$

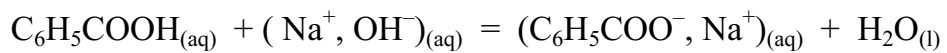
نستنتج أنه لما يكون للمحلول $pH = pK_A$ ، يكون تركيزا الفردين الكيميائيين في هذه الثنائية متساويين .

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

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



7 - معادلة تفاعل S_1 مع هيدروكسيد الصوديوم :



أو اختصارا

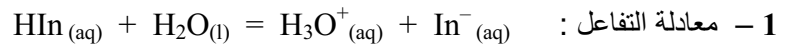
ثابت التوازن :

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

لدينا $K > 10^4$ ، إذن التفاعل تام .

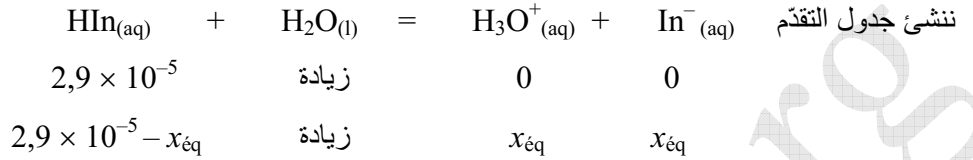
التمرين 30

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



من جدول التقدم لدينا : $x_{\text{max}} = C_0 V$ و $x_f = n(\text{H}_3\text{O}^+)$

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

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

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

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

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

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

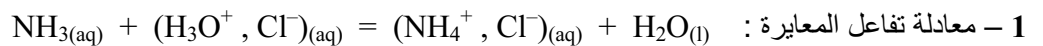
$[HIn] = C_0 - [H_3O^+] = 2,9 \times 10^{-4} - 6,3 \times 10^{-5} = 2,27 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

بالتعويض في العلاقة (1) $K_a = \frac{(6,3 \times 10^{-5})^2}{2,27 \times 10^{-4}} = 1,75 \times 10^{-5}$ (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 بروموكريزول .

التمرين 31

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



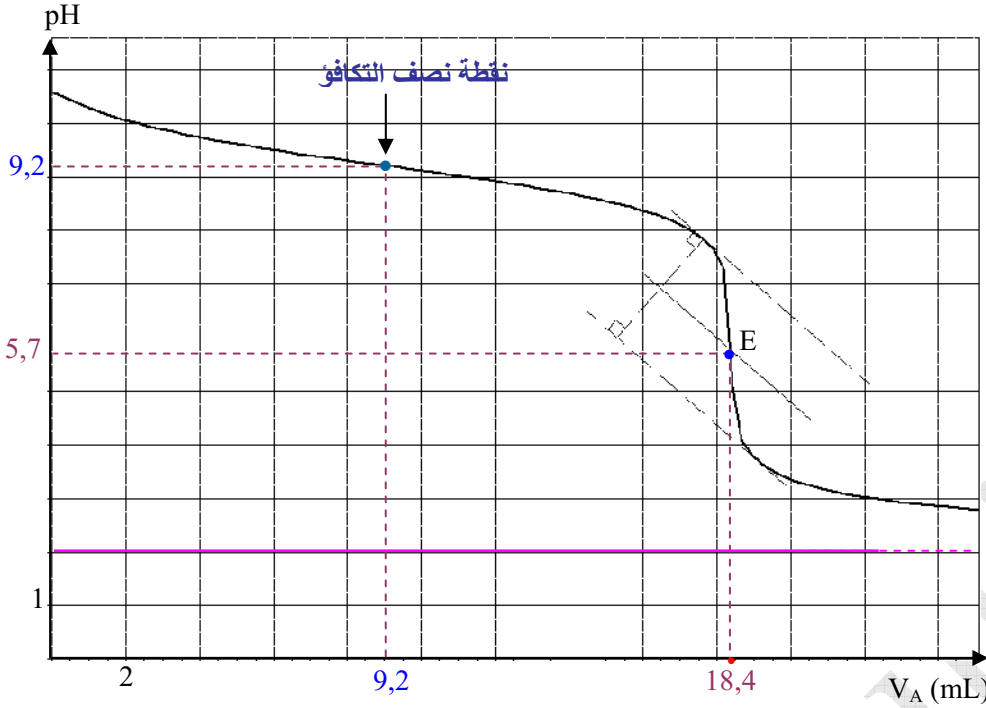
2 - ثابت التوازن : $K = \frac{[NH_4^+]_f}{[H_3O^+]_f \times [NH_3]_f} = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{10^{-9,2}} = 10^{9,2} = 1,6 \times 10^9$

3 - نقطة التكافؤ (انظر للشكل في الصفحة الموالية)

4 - الأنواع الكيميائية التي تشكل أغلبية : إذا كان المقصود هو الأفراد الكيميائية المتغلبة في الثنائية $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$

التي قيمة pK_a لها هو 9,2 (من البيان) ، يكون الجواب كما يلي :

حسب العلاقة : $pH = pK_A + \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$



- من أجل $pH = 2$ و $pH = 5,2$ لدينا $pH < pK_a$ ، إذن المتغلب هو الحمض NH_4^+

- من أجل $pH = 9,2$: لدينا $pH = pK_a$ ، إذن $[NH_4^+] = [NH_3]$

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 $pH = -\log C_A = 2$ ، 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 Cl^- ، H_3O^+

• 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 تجاوزان نقطة التكافؤ .

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

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

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

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

(ارجع للدرس - الجزء الثالث) . $[NH_4^+] \approx [Cl^-] = 4,8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

إذن عند نقطة التكافؤ تكون الشارديتان NH_4^+ و Cl^- هما المتغلبيتان .

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

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

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

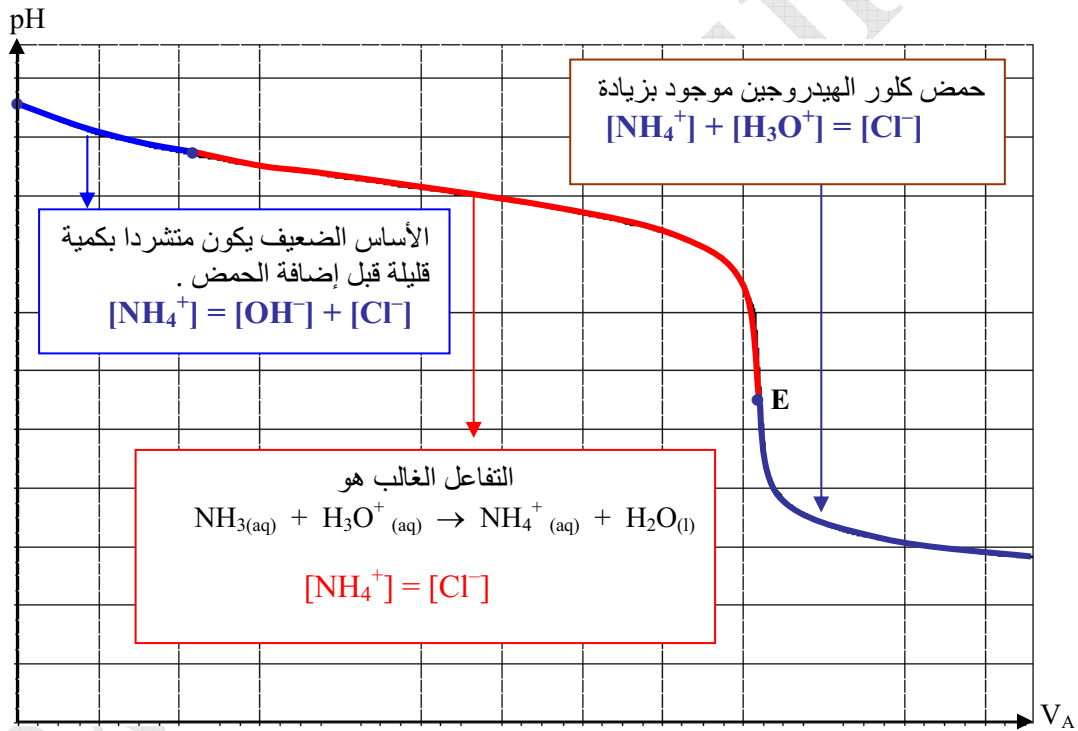
$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_a V'}{V_b + V'} = \frac{0,01 \times 9,2}{29,2} = 3,15 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{حيث } V' \text{ هو حجم الحمض المضاف عند نصف التكافؤ .}$$

$$[\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-] = 3,15 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = [\text{NH}_3]$$

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)

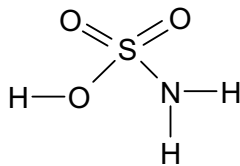


التمرين 32

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

كتلته الجزيئية المولية 97 g/mol .

1 - معادلة تفاعل الحمض مع الماء :



نمثل الحمض بالرمز HA ، $\text{HA}_{(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{A}^-_{(aq)}$ ،

2 - أ) $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{A}^-)_{(aq)} + (\text{Na}^+, \text{OH}^-)_{(aq)} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + (\text{Na}^+, \text{A}^-)_{(aq)}$

(ب) نقطة التكافؤ E (15,3 mL , 7)

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

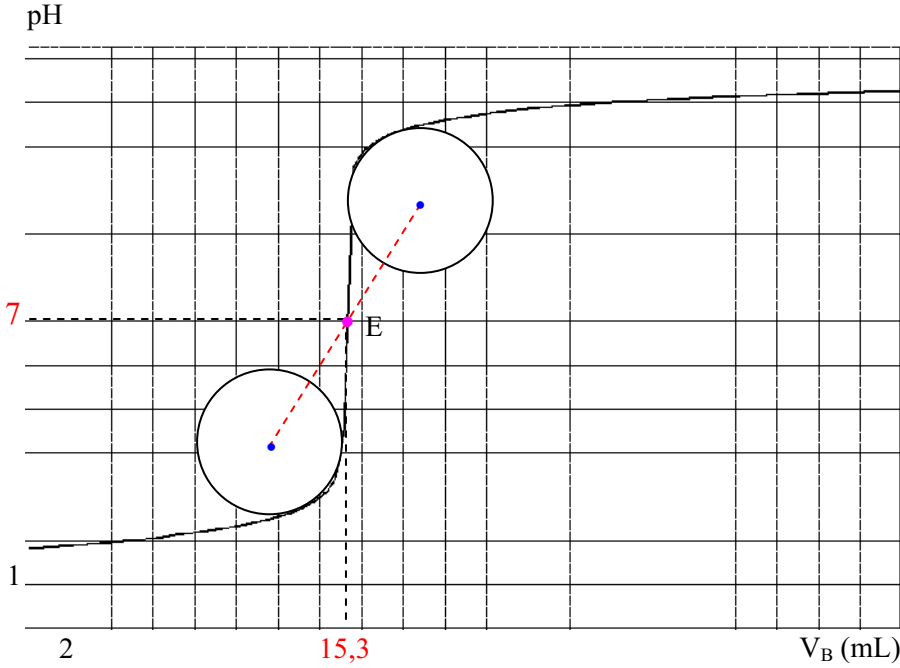
حجم المحلول الحمضي الذي عايرناه هو

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

(أضفنا الماء المقطر للمحلول الحمضي قبل

الشروع 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)

إذن 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 $V = \frac{m}{\rho}$

$$V = \frac{100}{1230} = 0,0813 \text{ L} \quad , \quad \text{ولدينا كمية مادة هيدروكسيد الصوديوم هو } n = \frac{m}{M} = \frac{20}{40} = 0,5 \text{ mol}$$

$$[NaOH] = C'_B = \frac{n}{V} = \frac{0,5}{0,0813} = 6,15 \text{ mol / L} \quad \text{فهو}$$

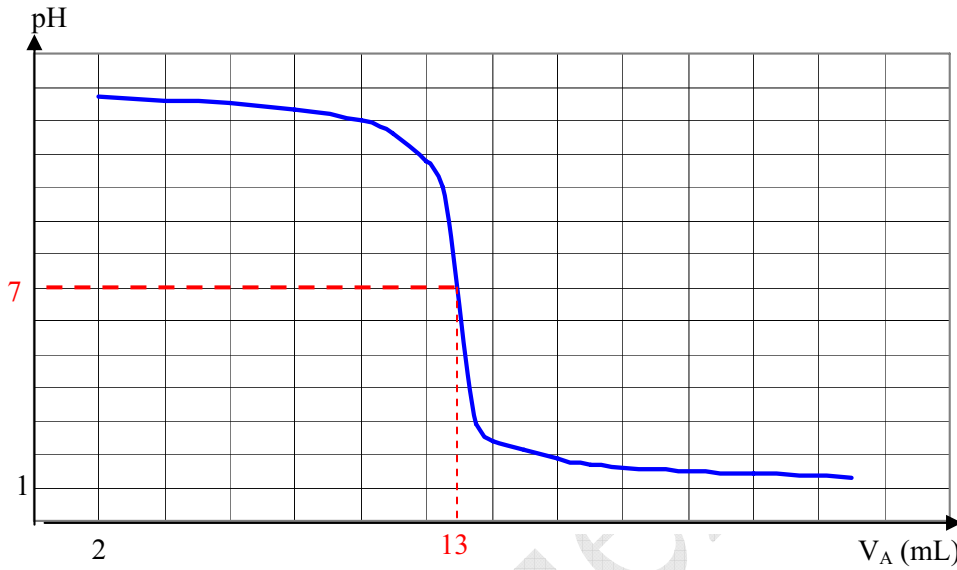
$$d = \frac{\rho}{\rho_e} = \frac{1,23}{1} = 1,23 \quad \text{مع العلم أن } C = 10 \frac{P}{M} \times d = 10 \times \frac{20}{40} \times 1,23 = 6,15 \text{ mol / L}$$

حيث $\rho_e = 1 \text{ kg / L}$ هي الكتلة الحجمية للماء .

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 :

$$C_B = \frac{6,15}{100} = 6,15 \times 10^{-2} \text{ mol / L}$$

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



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 جد معقولة . $\frac{\Delta C_B}{C_B} = \frac{|C'_B - C''_B|}{C'_B} = \frac{|6,2 - 6,5|}{6,2} = 0,05$

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