حسب الطبعة الجديدة للكتاب المدرسي 2010 - 2011

التمرين 23

1 -

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

$$CH_2ClCOOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_2ClCOO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

جدول تقدم تفاعل حمض الإيثانويك مع المـاء :

	$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3COO^-_{(aq))} + H_3O^+_{(aq)}$			
$t = 0$	10^{-3}	زيـادة	0	0
الحالة الانتقالية	$10^{-3} - x$	زيادة	x	x
الحالة النهائية	$10^{-3} - x_{éq}$	زيادة	$x_{éq}$	$x_{éq}$

جدول تقدم تفاعل حمض أحـادي كلور الإيثانويك مع المـاء :

	$CH_2ClCOOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_2ClCOO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
$t = 0$	10^{-3}	زيـادة	0	0
الحالة الانتقالية	$10^{-3} - x$	زيادة	x	x
الحالة النهائية	$10^{-3} - x_{éq}$	زيادة	$x_{éq}$	$x_{éq}$

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 $pH_1 = 3,55$ ، $pH_2 = 2,7$ (ليس 3,6 و 2,6 لكي تكون قيمتا ثابت الحموضة دقيقتين)

2 - بالنسبة لمحلول حمض الإيثانويك :

$$\left[OH^-\right] = \frac{10^{-14}}{10^{-pH_1}} = \frac{10^{-14}}{2,82\times10^{-4}} = 3,54\times10^{-11}\ mol/L \quad ، \quad \left[H_3O^+\right] = 10^{-pH} = 10^{-3,55} = 2,82\times10^{-4}\ mol/L$$

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

$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-]$ ، وبإهمال $[OH^-]$ نكتب : $[CH_3COO^-] \approx [H_3O^+] = 2,82 \times 10^{-4}$ mol/ L

وحسب قانون انحفاظ المـادة فإن : $C_1 = [CH_3COO^-]_f + [CH_3COOH]_f$ ، ومنه :

$$[CH_3COOH]_f = C_1 - [CH_3COO^-]_f = 5 \times 10^{-3} - 2,82 \times 10^{-4} = 4,72 \times 10^{-3}\ mol/L$$

بالنسبة لمحلول حمض أحـادي كلور الإيثانويك :

$$\left[OH^-\right] = \frac{10^{-14}}{10^{-pH_2}} = \frac{10^{-14}}{2,0\times10^{-3}} = 5,0\times10^{-12}\ mol/L \quad ، \quad \left[H_3O^+\right] = 10^{-pH} = 10^{-2,7} = 2,0\times10^{-3}\ mol/L$$

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

$[H_3O^+] = [CH_2ClCOO^-] + [OH^-]$ ، وبإهمال $[OH^-]$ نكتب : $[CH_2ClCOO^-] \approx [H_3O^+] = 2,51 \times 10^{-3}$ mol/ L

وحسب قانون انحفاظ مـادة الحمض فإن : $C_2 = [CH_2ClCOO^-]_f + [CH_2ClCOOH]_f$ ، ومنه :

$$[CH_2ClCOOH]_f = C_2 - [CH_2ClCOO^-]_f = 5\times10^{-3} - 2\times10^{-3} = 3{,}0\times10^{-3}\ mol/L$$

3 -

$$K_{A_1} = \frac{[H_3O^+]_f \times [CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} = \frac{(2{,}82\times10^{-4})^2}{4{,}72\times10^{-3}} = 1{,}7\times10^{-5}$$

$$K_{A_2} = \frac{[H_3O^+]_f \times [CH_2ClCOO^-]_f}{[CH_2ClCOOH]_f} = \frac{(2\times10^{-3})^2}{3\times10^{-3}} = 1{,}33\times10^{-3}$$

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 الإيثـانويك (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 الشاردتين H_3O^+ و CH_3COO^- (حمض الإيثانويك كمثال) وبالتالي ازدياد تشرد 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

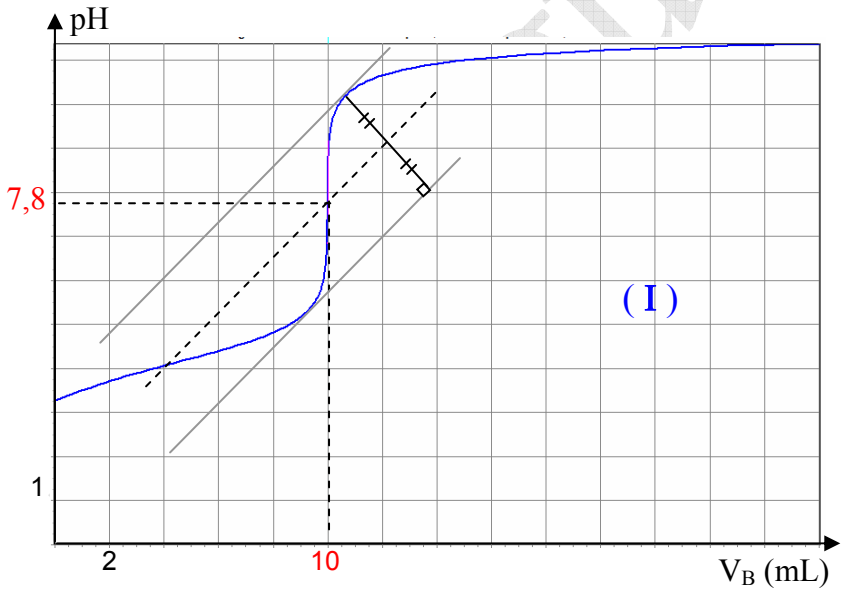
1 – التركيز المولي للمحلول (S) : $C_a = \frac{n}{V}$ (1)

لدينا عدد مولات الحمض $n = \frac{m}{M} = \frac{0{,}305}{122} = 2{,}5\times10^{-3}\ mol$ ، وبتعويض قيمة n في العلاقة (1) :

$$C_a = \frac{2{,}5\times10^{-3}}{0{,}5} = 5{,}0\times10^{-3}\ mol/L$$

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

$$V_{B_E} = \frac{C_a\ V_a}{C_b} = \frac{5\times10^{-3}\times10}{5\times10^{-3}} = 10\ mL$$



البيــان الموافق هو البيان (I) .

رفضنا البيانات الأخرى لأن :

البيان (II) :

رغم أن الحمض المعايَر عبارة عن حمض ضعيف لأن pH الابتدائي يساوي 3,3 ، معناه : $[H_3O^+] = 10^{-3,3}\ mol/L$ وهي قيمة أصغر من C .

لكن حجم المحلول الأساسي المضاف عند التكافؤ هو 20 mL ، وهذا لا يوافق لأن $V_{BE} = 10\ mL$

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

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين 25

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

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

$pH = pK_A + Log\ 1$ ، ومنه $pH = pK_A$

بإسقاط نقطة تقاطع البيانين 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 $[HCOO^-] = 2\ [HCOOH]$ ، ونعلم أن مجوع النسبتين المئويتين للفردين هو 100 % ، أي :

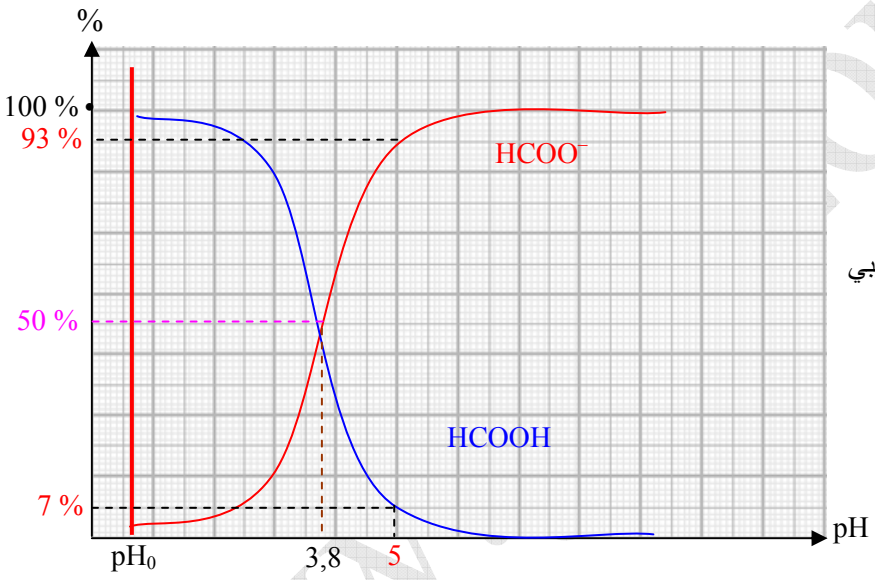
$[HCOOH] + [HCOO^-] = 100$ ، إذن : $2\ [HCOO^-] + [HCOO^-] = 100$ ، ومنه : $3[HCOO^-] = 100$

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

الـ pH الموافق لهاتين النسبتين هو 3,5 .

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

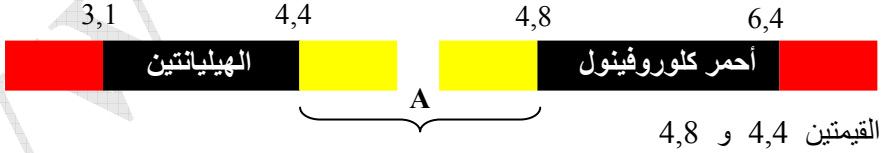
$$pH = pK_A + Log\frac{1}{2} = 3,8 - 0,3 = 3,5$$



شكل تقريبي

التمرين 26

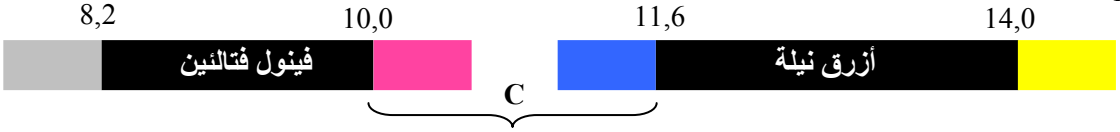
1 - مثلنا كل ألوان الكواشف باللون الأسود ، ومثلنا اللون الشفاف بالرمادي .



المحلول A له pH محصور بين القيمتين 4,4 و 4,8



المحلول B له pH بجوار القيمة 6,8



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

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 المعايَرُ (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 نبحث عن كاشف ملون تكون فيه الصفة الحمضية محدودة بقيمة أقل من 11,6 .

التمرين 27

1 – معادلة التفاعل : $HCOOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = HCOO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

2 - أ) معادلة تفاعل المعايرة : $HCOOH_{(aq)} + (Na^+, OH^-)_{(aq)} = (Na^+, HCOO^-)_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

أو اختصارا $HCOOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)} = HCOO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$ (لأن Na^+ شاردة غير فعالة في الماء)

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

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

جـ) لدينا $pH = 3,8$ ، ومنه $\left[H_3O^+\right] = 10^{-pH} = 10^{-3,8} = 1,6\times 10^{-4}\ mol/L$

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

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

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

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

$n\left(OH^-\right) = C_b \times \frac{1}{2}V_{b_E} = 0,25\times 0,016 = 4\times 10^{-3}\ mol/L$ ، نضع $V' = \frac{1}{2}V_{b_E}$ ، وهو الحجم من الأساس المضاف عند نصف التكافؤ ، ونرمز للتقدم عند نصف التكافؤ بـ $x_{éq}$ ($éq$ معناه *équilibre*)

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

	$HCOOH_{(aq)}$ +	$OH^-_{(aq)}$ =	$HCOO^-_{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$
$t = 0$	8×10^{-3}	4×10^{-3}	0	زيادة
الحالة الانتقالية	$8 \times 10^{-3} - x$	$4 \times 10^{-3} - x$	x	زيادة
الحالة النهائية	$8 \times 10^{-3} - x_{éq}$	$4 \times 10^{-3} - x_{éq}$	$x_{éq}$	زيادة

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

الطريقة الأولى : عند نصف التكافؤ كان لدينا $n\left(OH^-\right) = 6,0\times 10^{-12}\ mol/L$ ، وهذه الكمية من جدول التقدم هي نفسها $4 \times 10^{-3} - x_{éq}$ ، وبالتالي : $x_{éq} = 4 \times 10^{-3} - 6 \times 10^{-12} \approx 4 \times 10^{-3}\ mol$

(أهملنا 6×10^{-12} أمام 4×10^{-3})

www.suezouri.org

الطريقة الثانية :

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

قانون انحفاظ الشحنة يعطينا $[OH^-] + [HCOO^-] = [H_3O^+] + [Na^+]$

ولدينا : $\left[H_3O^+\right] = 1,6\times10^{-4}\ mol/L$ ، $\left[Na^+\right] = \frac{C_b \times V'}{V_a + V'} = \frac{0,25\times16}{96} = 4,2\times10^{-2}\ mol/L$

$\left[OH^-\right] = 6,25\times10^{-11}\ mol/L$

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

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

بواسطة إحدى الطرق نحسب نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعايرة $\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = \frac{4\times10^{-3}}{4\times10^{-3}} = 1$ ، ومنه نستنتج أن تفاعل المعايرة هو تفاعل تــام .

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

1 – معادلة التفاعل : $C_6H_5COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = C_6H_5COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

- 2

تذكرة ريــاضية : لتكن الدالة $y = f(x)$. إن المشتق الثاني لهذه الدالة يحدد نقطة انعطـاف بيان الدالة إن وُجدت هذه النقطة .

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

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

بالنسبة لموضوعنا الدالة هي $pH = f(V_B)$ 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 $pH = f(V_B)$ يُمكن 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 : $V_{bE} = 8$ mL لأن قيمة هذا الحجم هي فاصلة النهاية العظمى لبيان الدالة $g(V_B) = \frac{dpH}{dV_B}$

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

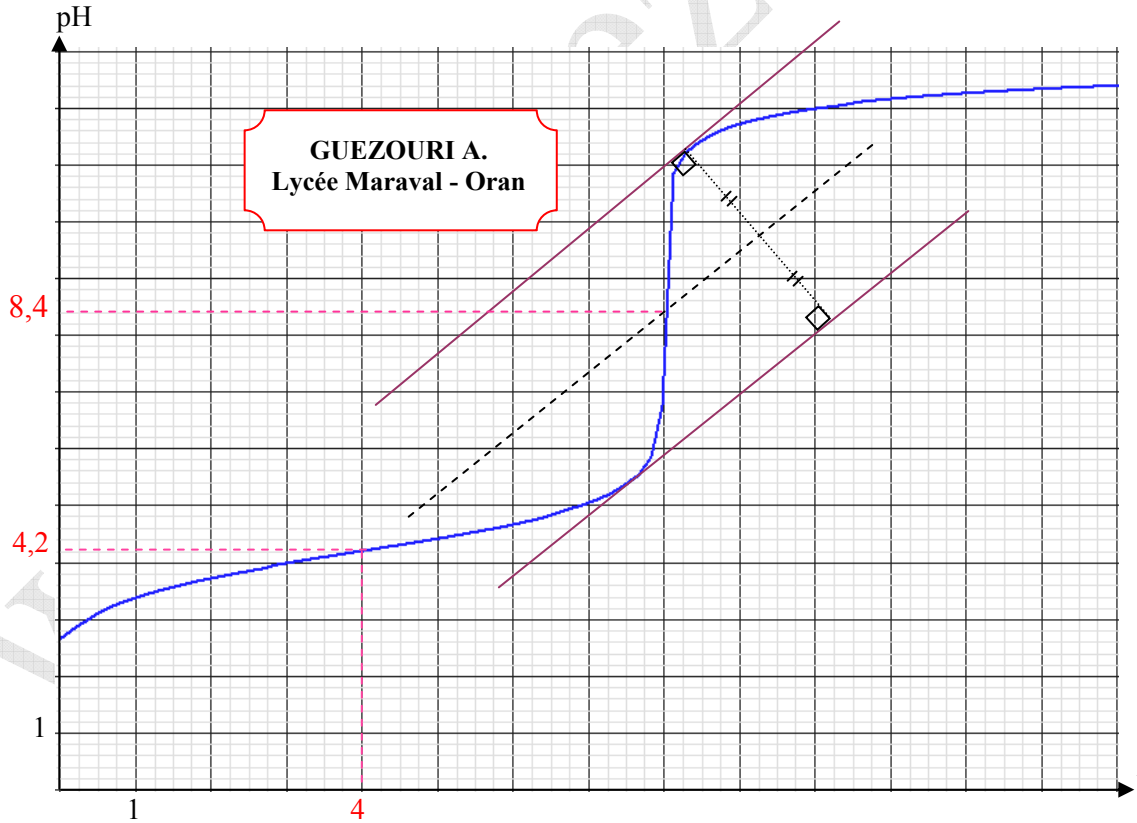
www.guezouri.org

في معطيات التمرين $C_b = 1\times10^{-1} mol.L^{-1}$



الشكل - 1

من الشكل – 2 ، وبواسطة طريقة المماسات المتوازية نحدد ترتيب نقطة التكافؤ $pH_E = 8,4$



الشكل – 2

3 - عند نقطة التكافؤ يكون عدد مولات الحمض مساويا لعدد مولات الأساس $n(C_6H_5COOH) = n(OH^-)$ ، وبالتالي :

$$C_a = \frac{C_b\ V_{b_E}}{V_a} = \frac{0,1\times8}{10} = 8,0\times10^{-2}\ mol/L$$: ومنه ، $C_a V_a = C_b V_{bE}$

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

ومنه $\left[OH^-\right] = \frac{10^{-14}}{6,31\times10^{-5}} = 1,6\times10^{-10}\ mol/L$. أما عدد مولات OH^- فهو $n(OH^-) = [OH^-] \times (V_a + V_{bE})$

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

5 - ننشئ جدول التقدّم :

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

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

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

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

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

النسبة النهائية لتقدّم تفاعل المعايرة هي : $\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = \frac{4\times10^{-4}}{4\times10^{-4}} = 1$ ، ونستنتج أن تفاعل المعايرة هو تفاعل تـام .

التمرين 29

1 – لكي نبيّنَ أن حمض البنزويك (حمض البنزين) هو حمض ضعيف نقارن بين $[H_3O^+]$ والتركيز المولي للحمض C_1 .

لدينا $\left[H_3O^+\right] = 10^{-pH} = 10^{-3,1} = 7,9\times10^{-4}\ mol/L$ ، ولدينا $C_1 = 0,10\ mol/L$ ، ومنه $[H_3O^+] < C_1$

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

2 – معادلة التفاعل مع المـاء : $C_6H_5COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = C_6H_5COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

عبارة ثابت الحموضة للثنائية $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$: $K_A = \frac{\left[H_3O^+\right]_f \times \left[C_6H_5COO^-\right]_f}{\left[C_6H_5COOH\right]_f}$

3 - المحلول المـائي لبنزوات الصوديوم يحتوي على الشوارد Na^+ ، $C_6H_5COO^-$ ، H_3O^+ ، OH^-

إن شاردة البنزوات $C_6H_5COO^-$ تتفاعل مع الماء لأنها أساس مرافق لحمض ضعيف .

معادلة تفاعلها مع الماء هي : $C_6H_5COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} = C_6H_5COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$ (1)

فبتفاعلها هذا مع المـاء تضيف للمحلول شوارد OH^- مما يجعل هذا المحلول ذا طبيعة أساسية .

حذار : لا تقول بأن في نفس الوقت لما إزدادت شوارد OH^- في المحلول إزداد كذلك الحمض C_6H_5COOH .

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 كليا في الماء ، والتركيز المولي لشوارد OH^- .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

لدينا $\left[H_3O^+\right]=10^{-pH}=10^{-8,1}=7,9\times10^{-9}\ mol/L$ ، ومن الجداء الشاردي للماء نستنتج التركيز المولي لشوارد الهيدروكسيد : $\left[OH^-\right]=\dfrac{10^{-14}}{\left[H_3O^+\right]}=\dfrac{10^{-14}}{7,9\times10^{-9}}=1,26\times10^{-6}\ mol/L$

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

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

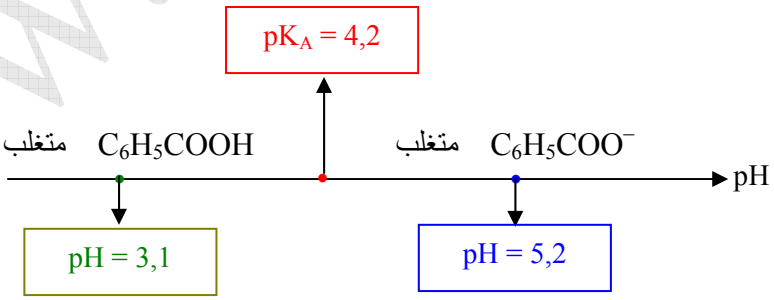
ثابت التوازن لهذا التفاعل : $K=\dfrac{\left[OH^-\right]_f\times\left[C_6H_5COOH\right]_f}{\left[C_6H_5COO^-\right]_f}$

5 -

من العلاقة $pH = pK_A + Log\dfrac{\left[C_6H_5COO^-\right]}{\left[C_6H_5COOH\right]}$

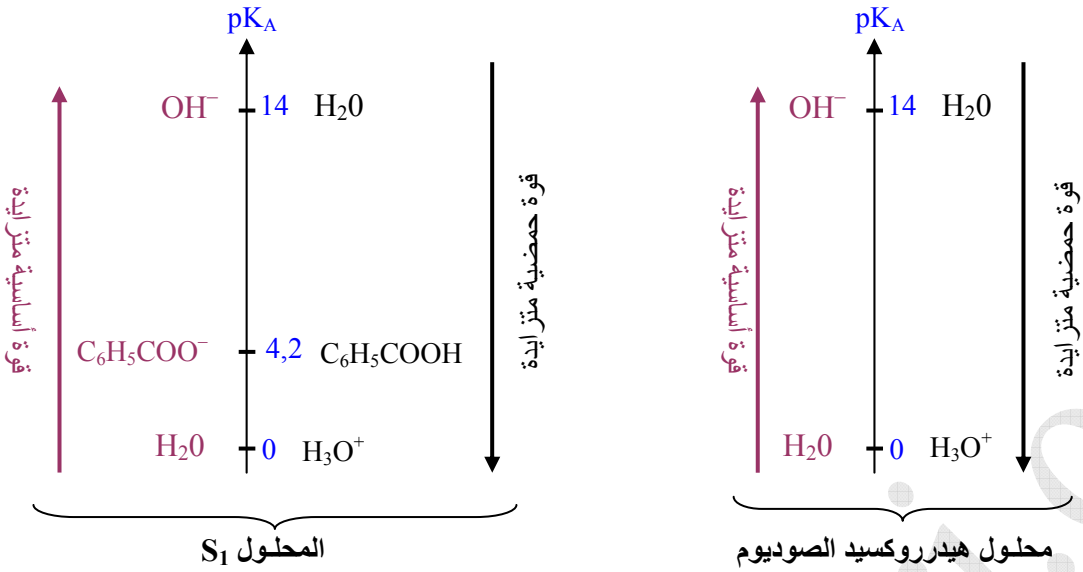
نستنتج أنه لما يكون في المحلول $pH = pK_A$ للثنائية $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$ ، يكون تركيزا الفردين الكيميائيين في هذه الثنائية متساويين .

أما لما يصبح pH أكبر من pK_A يصبح $Log\dfrac{\left[C_6H_5COO^-\right]}{\left[C_6H_5COOH\right]}>0$ ، أي أن البسط أكبر من المقام في النسبة $\dfrac{\left[C_6H_5COO^-\right]}{\left[C_6H_5COOH\right]}$ ، وبالتالي يكون الفرد المتغلب من أجل pH = 5,2 هو $C_6H_5COO^-$ ، أي الصفة المتغلبة هي الصفة الأساسية .



www.guezouri.org

6 – سلم الـ pK_A



7 - معادلة تفاعل S_1 مع هيدروكسيد الصوديوم :

$$C_6H_5COOH_{(aq)} + (Na^+, OH^-)_{(aq)} = (C_6H_5COO^-, Na^+)_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

أو اختصـارا

$$\underset{\text{حمض 1}}{C_6H_5COOH_{(aq)}} + \underset{\text{أساس 2}}{OH^-_{(aq)}} = \underset{\text{أساس 1}}{C_6H_5COO^-_{(aq)}} + \underset{\text{حمض 2}}{H_2O_{(l)}}$$

ثابت التوازن :

$$K = \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]\times[OH^-]} = \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]\times[OH^-]}\times\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{A1}}{K_e} = 10^{pK_e - pK_{A1}} = 6{,}31\times10^9$$

لدينا $K > 10^4$ ، إذن التفاعل تـام .

التمرين 30

$pH = 4{,}2$ (ليس 4,18)

1 – معادلة التفاعل : $HIn_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + In^-_{(aq)}$

2 - $[H_3O^+]_f = 10^{-pH} = 10^{-4{,}2} = 6{,}3\times10^{-5}\ mol/L$

3 – كمية مادة الحمض الابتدائية هي $n(HIn) = C_0\,V = 2{,}9\times10^{-4}\times0{,}1 = 2{,}9\times10^{-5}$ mol

ننشئ جدول التقدّم

	$HIn_{(aq)}$	+ $H_2O_{(l)}$	= $H_3O^+_{(aq)}$	+ $In^-_{(aq)}$
$t=0$	$2{,}9\times10^{-5}$	زيادة	0	0
نهاية التفاعل	$2{,}9\times10^{-5} - x_{éq}$	زيادة	$x_{éq}$	$x_{éq}$

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

النسبة النهائية للتقدّم هي $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]\times V}{C_0\times V} = \frac{[H_3O^+]}{C_0} = \frac{6{,}3\times10^{-5}}{2{,}9\times10^{-4}} = 0{,}22$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM
www.guezouri.org

لدينا نسبة التقدم النهائي $\tau < 1$ ، وبالتالي الحمض (الكاشف الملوّن) لا يتشرّد كليا في المـاء .

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

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

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

$$[H_3O^+] = [In^-] = 6,3\times10^{-5}\ mol/L \quad ، \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{6,3\times10^{-5}} = 1,6\times10^{-10}\ mol/L$$

$$[HIn] = C_0 - [H_3O^+] = 2,9\times10^{-4} - 6,3\times10^{-5} = 2,27\times10^{-4}\ mol/L$$

بالتعويض في العلاقة (1) $K_A = \dfrac{(6,3\times10^{-5})^2}{2,27\times10^{-4}} = 1,75\times10^{-5}$ (هذه القيمة توافق pH = 4,2 وليس pH = 4,18)

6 - $pK_A = -\text{Log}\ K_A = -\text{Log}\ 1,75\times10^{-5} = 4,7$ ، ونستنتج من الجدول أن الكاشف الملوّن هو أخضر بروموكريزول .

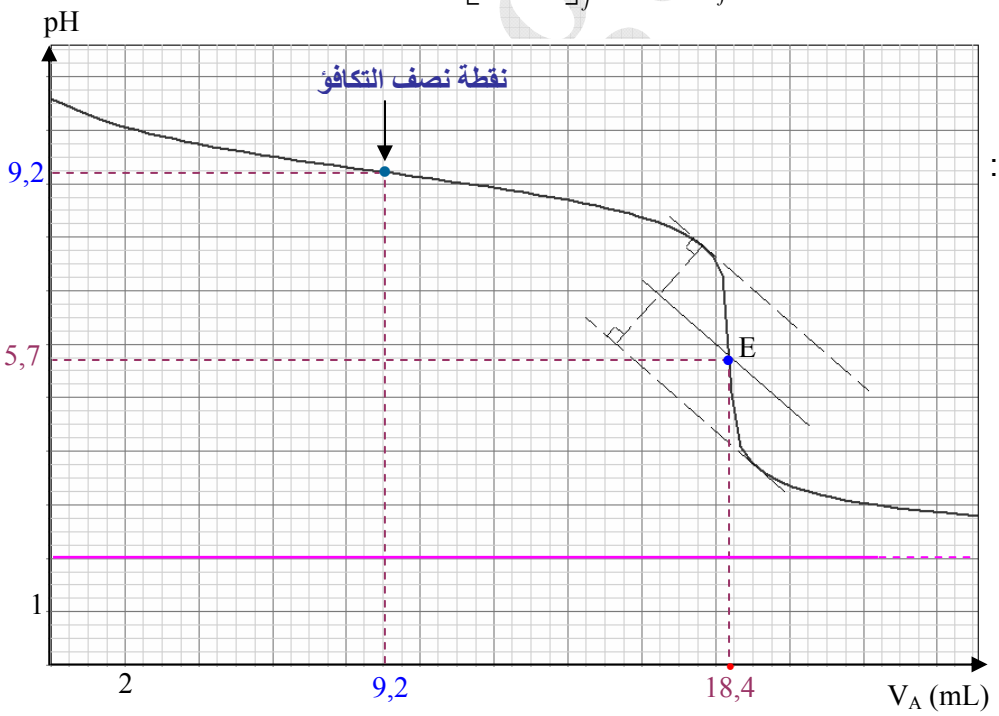
التمرين 31

.... ، يُسكب تدريجيا محلول (وليس محلولا)

1 – معادلة تفاعل المعايرة : $NH_{3(aq)} + (H_3O^+, Cl^-)_{(aq)} = (NH_4^+, Cl^-)_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

أو اختصارا $NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)} = NH_4^+_{(aq)} + H_2O_{(l)}$ (Cl^- شاردة غير فعالة في الماء)

2 – ثابت التوازن : $K = \dfrac{[NH_4^+]_f}{[H_3O^+]_f\times[NH_3]_f} = \dfrac{1}{K_A} = \dfrac{1}{10^{-9,2}} = 10^{9,2} = 1,6\times10^9$



3 – نقطة التكافؤ (انظر للشكل)

4 - الأنواع الكيميائية التي تشكل أغلبية :

إذا كان المقصود هو الأفراد الكيميائية المتغلّبة في الثنائية NH_4^+ / NH_3 التي قيمة pK_A لها هو 9,2 (من البيان) يكون الجواب كما يلي :

حسب العلاقة :

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

- من أجل pH = 2 و pH = 5,2

لدينا $pH < pK_A$ ، إذن المتغلب هو الحمض NH_4^+

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

- من أجل $pH = 9,2$:

لدينا $pH = pK_A$ ، إذن $\left[NH_4^+\right] = \left[NH_3\right]$

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

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

- **من أجل $pH = 2$**

نعلم أن التركيز المولي للمحلول الحمضي هو $C_A = 0,01$ mol/ L ، وبالتالي $pH = - \text{Log } C_A = 2$

البيان $pH = f\left(V_B\right)$ يقبل المستقيم $pH = 2$ خطا 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 .

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

$$\left[OH^-\right] = \frac{10^{-14}}{\left[H_3O^+\right]} = \frac{10^{-14}}{2\times10^{-6}} = 5,0\times10^{-9}\ mol/L$$

$$\left[Cl^-\right] = \frac{C_A\ V_{A_E}}{V_B + V_{A_E}} = \frac{0,01\times18,4}{38,4} = 4,8\times10^{-3}\ mol/L$$

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

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

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

النسبة $\frac{C_B\ V_B}{V_B + V_{A_E}}$ هي التركيز المولي للأساس بعدما تمدّد 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 المعايَر تكون قليلة بجوار نقطة التكافؤ ، في حالة الحموض والأسس الضعيفة)

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

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

إذن عند نقطة التكافؤ تكون الشاردتان Cl^- و NH_4^+ هما المتغلبتان .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM
www.suezcour.org

• **pH = 9,2** (نقطة نصف التكافؤ) لأن pK_A الثنائية NH_4^+ / NH_3 هو 9,2

عند نقطة نصف التكافؤ يكون $[NH_3] = [NH_4^+]$

لدينا : $[H_3O^+] = 10^{-9,2} = 6,3 \times 10^{-10}$ mol/ L ، $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{6,3\times10^{-10}} = 1,6\times10^{-5}\ mol/L$

$[Cl^-] = \frac{C_a\ V'}{V_b + V'} = \frac{0,01\times9,2}{29,2} = 3,15\times10^{-3}\ mol/L$ ، حيث V' هو حجم الحمض المضاف عند نصف التكافؤ .

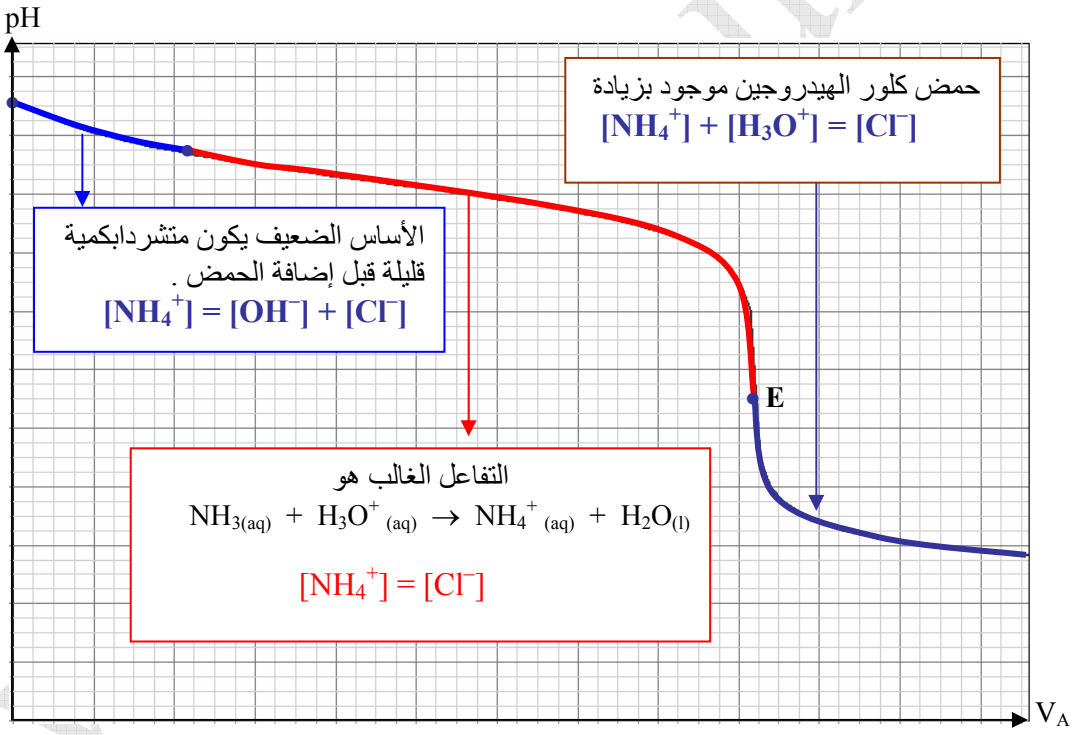
حسب قانون انحفاظ الشحنة في المحلول : $[NH_4^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-]$ ، وبإهمال $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ نكتب

$[NH_4^+] \approx [Cl^-] = 3,15 \times 10^{-3}$ mol/ L

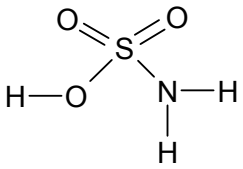
الأنواع الكيميائية التي تشكل أغلبية عند نصف التكافؤ هي : Cl^- ، NH_4^+ ، NH_3 .

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

خلاصة عـامة (بإمكانك الاستعانة بها في بيانات أخرى)



التمرين 32



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

كتلته الجزيئية المولية 97 g/ mol .

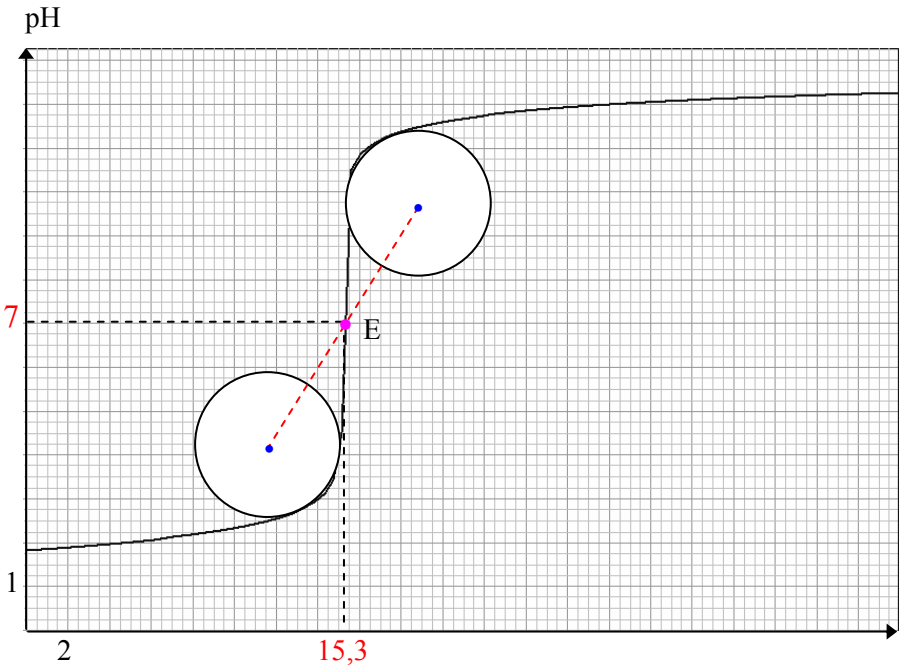
1 - معادلة تفاعل الحمض مع المـاء :

نمثل الحمض بالرمز HA ، $HA_{(l)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$

2 - أ) $(H_3O^+, A^-)_{(aq)} + (Na^+, OH^-)_{(aq)} = 2\ H_2O_{(l)} + (Na^+, A^-)_{(aq)}$

أو اختصارا : $H_3O^+_{(aq)}\ \ OH^-_{(aq)} = 2\ H_2O_{(l)}$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM



ب) نقطة التكافؤ E (15,3 mL , 7)

جـ) $C_A\ V_A = C_B\ V_{B_E}$

حجم المحلول الحمضي الذي عايرناه هو

$V_A = 20 + 80 = 100$ mL

(أضفنا الماء المقطر للمحلول الحمضي قبل الشروع في إضافة المحلول الأساسي) .

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

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

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 $C'_A = 5\ C_A = 5 \times 1{,}53 \times 10^{-2} = 7{,}65 \times 10^{-2}$ mol/L

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

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

د) نسبة النقاوة في الحمض هي $p = \frac{1{,}48}{1{,}8} = 0{,}82$ ، $p = 82\ \%$

هـ) الكاشف الملوّن الأنسب لهذه المعايرة هو أزرق البروموتيمول لأن مجال تغيّر 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 حجما معيّنا لأن هذه المادة سائلة . هذا الحجم نحسبه بقانون الكتلة الحجمية $V = \frac{m}{\rho}$

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

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

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM
www.suezcourt.org

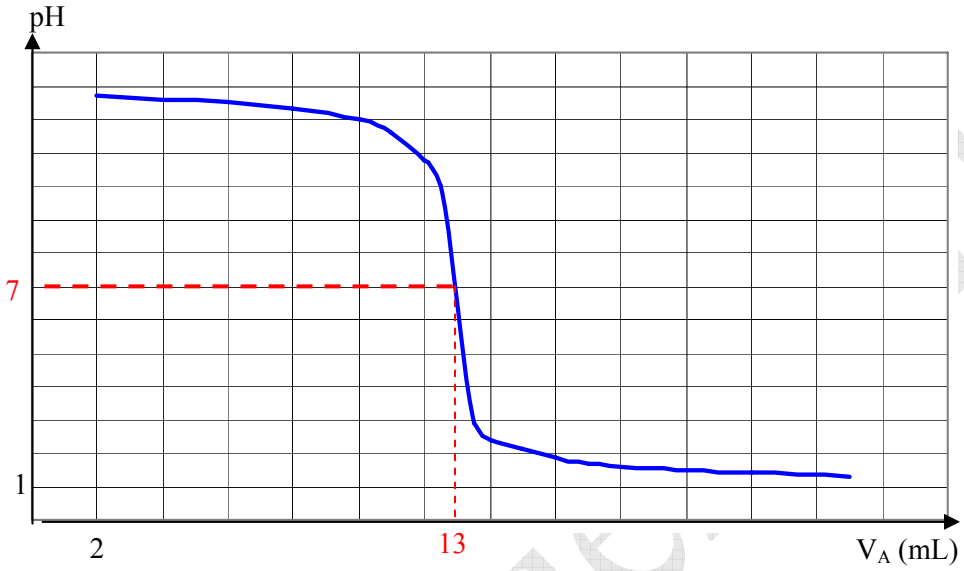
- 2

الطريقة هي : نأخذ بواسطة مصاصة حجما $V' = 10\ mL$ مثلا ونصبه في حوجلة 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 :

$$C_B = \frac{6,2}{100} = 6,2\times10^{-2}\ mol/L$$

- 3 أ) معادلة تفاعل المعايرة : $(H_3O^+, Cl^-)_{(aq)} + (Na^+, OH^-)_{(aq)} = 2\ H_2O_{(l)} + (Na^+, Cl^-)_{(aq)}$

أو اختصارا : $H_3O^+_{(aq)} \quad OH^-_{(aq)} = 2\ H_2O_{(l)}$



ب) البيان $pH = f(V_A)$

جـ) إحداثي نقطة التكافؤ

E (13 mL , 7)

د) التركيز المولي للمحلول S هو C'_B ، حيث $C'_B = \frac{C_A\ V_{A_E}}{V_B} = \frac{0,1\times13}{20} = 0,065\ mol/L$

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

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

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

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

www.dzpen.com

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM