

التمرين 01

- 1 - في الماء يكون $[H_3O^+] = [OH^-]$ ، ولدنيا الجداء الشاردي للماء K_e ، $[H_3O^+] \times [OH^-] = K_e$.
في الدرجة $25^\circ C$: $[H_3O^+] = 10^{-7} mol/L$ ، وبالتالي $pH = -\text{Log}[H_3O^+] = 7$ و $[H_3O^+]^2 = 10^{-14}$.
في الدرجة $0^\circ C$: $[H_3O^+] = 3,3 \times 10^{-8} mol/L$ ، وبالتالي $pH = -\text{Log}[H_3O^+] = 7,5$ و $[H_3O^+]^2 = 1,1 \times 10^{-15}$.
2 - محلول حامضي ، لأن $pH < 7,5$.
3 - $[OH^-] = \frac{1,1 \times 10^{-15}}{10^{-12,5}} = 2,7 \times 10^{-3} mol/L$.

التمرين 02

- 1 - كتلة هيدروكسيد الصوديوم المستعملة : $m = n(NaOH) \times M$ لأن هيدروكسيد الصوديوم يتحلل كلياً في الماء .
 $n(OH^-) = n(NaOH)$ ، وبالتالي $n(OH^-) = [OH^-] \times V = 10^{12,5-14} \times 0,1 = 3,16 \times 10^{-3} mol$.
2 - قبل التمديد : $[OH^-] = \frac{3,16 \times 10^{-3}}{0,1} = 3,16 \times 10^{-2} mol/L$.
معامل التمديد : $F = \frac{200}{100} = 2$ ، ويصبح التركيز المولي لشوارد الهيدروكسيد $[OH^-] = \frac{3,16 \times 10^{-2}}{2} = 1,6 \times 10^{-2} mol/L$.
وبالتالي $pH = 14 + \text{Log} 1,6 \times 10^{-2} = 12,2$.

ملاحظة : عندما نمدد بالماء المقطر أساساً قويا ، فإن كمية مادة OH^- لا تتغير ، بل ينقص التركيز . أما عندما نمدد أساساً ضعيفا ، فإن كمية مادة شوارد الهيدروكسيد تزداد ، لكن التركيز المولي لها ينقص كذلك .

التمرين 03

$HA + H_2O = A^- + H_3O^+$			
CV	/	0	0
CV - x	/	x	x
CV - x _f	/	x _f	x _f

$B + H_2O = BH^+ + OH^-$			
CV	/	0	0
CV - x	/	x	x
CV - x _f	/	x _f	x _f

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_m} = \frac{[H_3O^+]V}{CV} = \frac{10^{-pH}}{C} = \frac{10^{-3,3}}{5 \times 10^{-3}} = 0,1 \quad - 1$$

بما أن $\tau_f < 1$ ، إذن الحمض HA هو حمض ضعيف في الماء .

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_m} = \frac{[OH^-]V}{CV} = \frac{10^{pH-14}}{C} = \frac{10^{11,7-14}}{5 \times 10^{-3}} = 1 \quad - 2$$

بما أن $\tau_f = 1$ ، إذن الأساس B هو أساس قوي في الماء .

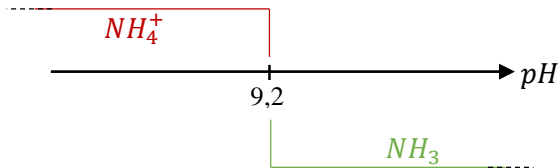
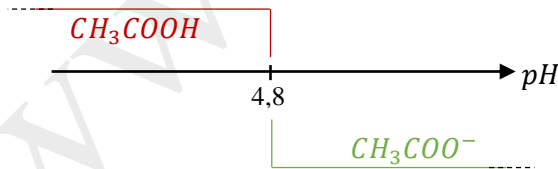
التمرين 04

1 - من العلاقة $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 10^{pH-pK_a}$ ، نستنتج أنه :

من أجل $pH = pK_a$ يكون $[CH_3COO^-] = [CH_3COOH]$.
من أجل $pH > pK_a$ يكون $[CH_3COO^-] > [CH_3COOH]$.
من أجل $pH < pK_a$ يكون $[CH_3COOH] > [CH_3COO^-]$.

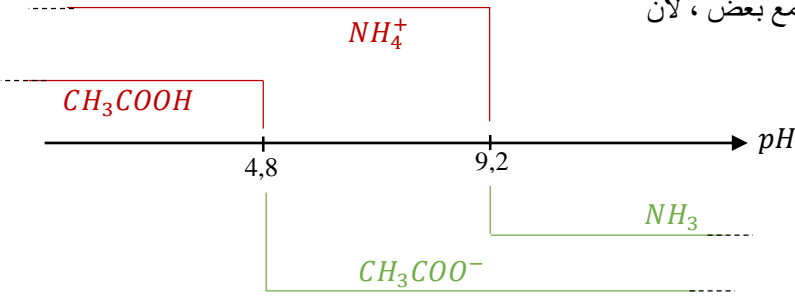
من العلاقة $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{pH-pK_a}$ ، نستنتج أنه :

من أجل $pH = pK_a$ يكون $[NH_3] = [NH_4^+]$.
من أجل $pH > pK_a$ يكون $[NH_3] > [NH_4^+]$.
من أجل $pH < pK_a$ يكون $[NH_4^+] > [NH_3]$.



2 - في المزيج : $CH_3COOH + NH_3 = CH_3COO^- + NH_4^+$

لا يمكن للفردين CH_3COOH و NH_3 أن يكونا متغلبين مع بعض ، لأن
 CH_3COOH متغلب من أجل $pH < 4,8$
 NH_3 متغلب من أجل $pH > 9,2$



3 - الفردان المتغلبان من أجل $pH = 8,9$ هما :
 CH_3COO^- و NH_4^+ (انظر للمخطط)

التمرين 05

1 - لدينا ثابت الحموضة : $K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ ، ومن جدول التقدّم لتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء نجد

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]}$$
 ، وبالتالي ، $[CH_3COOH] = C - [H_3O^+]$ و $[CH_3COO^-] = [CH_3COOH]$

$$C = \frac{[H_3O^+]^2}{K_a} = \frac{10^{-2pH}}{10^{-pK_a}} = 10^{pK_a - 2pH}$$
 ، ومنه : $K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C}$ ، نكتب $[H_3O^+]$ أمام التركيز المولي للحمض C ، باهمال

2 - أ / البيان (1) ← النسبة المئوية لـ CH_3COOH

البيان (2) ← النسبة المئوية لـ CH_3COO^-

ارتفاع الـ pH معناه الحمض CH_3COOH يتشرد (ينقص) ويزداد CH_3COO^- .

ب / عندما يكون : $\%[CH_3COOH] = \%[CH_3COO^-]$ يكون $pH = pK_a$

$$\%[CH_3COOH] = \frac{[CH_3COOH]}{C} \times 100$$

$$\%[CH_3COO^-] = \frac{[CH_3COO^-]}{C} \times 100$$

$$\frac{\%[CH_3COO^-]}{\%[CH_3COOH]} = \frac{\frac{[CH_3COO^-]}{C} \times 100}{\frac{[CH_3COOH]}{C} \times 100} = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$
 ، وبالتالي :

ولدينا $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 10^{pH - pK_a}$ ، وبالتالي نقطة تقاطع البيانيين توافق $pH = pK_a$ ، ومنه $pK_a = 4,8$.

ج / لدينا $C = 10^{pK_a - 2pH}$ ، وبإدخال اللوغاريتم العشري على الطرفين : نجد $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \text{Log}C)$

$$pH = \frac{1}{2}(4,8 - \text{Log}10^{-3}) = 3,9$$

$$\text{د / الطريقة (1) : } \tau_f = \frac{10^{-pH}}{C} = \frac{10^{-3,9}}{10^{-3}} = 0,125$$

الطريقة (2) : من البيان (2) : عند $pH = 3,9$ يكون $\frac{[CH_3COO^-]}{C} \times 100 = 12,5$ ، أي $\tau_f \times 100 = 12,5$ ، وبالتالي $\tau_f = 0,125$.

$$\text{هـ / } pH = pK_a + \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4,8 + 1 = 5,8$$

على البيانيين : $pH = 5,8$ يوافق $\%[CH_3COO^-] = 90\%$ و $\%[CH_3COOH] = 8,8\%$ ، وبالتالي $\frac{\%[CH_3COO^-]}{\%[CH_3COOH]} = 10,2$

النتيجتان متساويتان عمليًا .

1 - أ / الحمض هو فرد كيميائي يفقد بروتونا H^+ .

$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$			
C_1V	/	0	0
$C_1V - x$	/	x	x
$C_1V - x_f$	/	x_f	x_f

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} , K_1 = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$K_1 = K_{a1} = 10^{-pK_{a1}} = 10^{-4.8}$$

بما أن $K_1 < 10^4$ ، إذن تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء هو تفاعل محدود .

$$\tau_{f1} = \frac{x_f}{x_m} = \frac{[H_3O^+]V}{C_1V} = \frac{10^{-pH}}{C_1} = \frac{10^{-3.2}}{2 \times 10^{-2}} = 0,03 \quad / \text{ج}$$

بما أن نسبة التقدّم النهائي أقل من الواحد ، إذن تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء هو تفاعل غير تام (معناه محدود) .

$$(1) \quad \tau'_{f1} = \frac{[H_3O^+]V}{C'_1V} = \frac{10^{-pH}}{C'_1} \quad / \text{د}$$

$$C'_1 = \frac{2 \times 10^{-2}}{2} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol / L} \quad \text{وبالتالي} \quad F = \frac{10}{5} = 2$$

بالتعويض في العلاقة (1) : $\tau'_{f1} = \frac{10^{-3.4}}{10^{-2}} = 0,04$. نلاحظ أن تمديد الحمض الضعيف يرفع قيمة نسبة التقدّم النهائي لتفاعله مع الماء .

$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$			
C_2V	/	0	0
$C_2V - x$	/	x	x
$C_2V - x_f$	/	x_f	x_f

2 - أ / الأساس هو فرد كيميائي يكتسب بروتونا H^+ .

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} , K_2 = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad / \text{ب}$$

$$K_2 \times K_{a2} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \times \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = [OH^-] \times [H_3O^+] = K_e$$

وبما أن $K_2 < 10^4$ ، $K_2 = \frac{K_e}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-9.2}} = 10^{-4.8}$ ، إذن تفاعل NH_3 مع الماء هو تفاعل محدود .

$$\tau_{f2} = \frac{x_f}{x_m} = \frac{[OH^-]V}{C_2V} = \frac{10^{pH-14}}{C_2} = \frac{10^{10.6-14}}{10^{-2}} = 0,04 \quad / \text{ج}$$

بما أن نسبة التقدّم النهائي أقل من الواحد ، إذن تفاعل النشادر مع الماء هو تفاعل غير تام .

$$(2) \quad \tau'_{f2} = \frac{[OH^-]V}{C'_2V} = \frac{10^{pH-14}}{C'_2} \quad / \text{د}$$

معامل التمديد : $F = \frac{100}{10} = 10$ ، وبالتالي $C'_2 = \frac{10^{-2}}{10} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$ ، وبالتعويض في العلاقة (2) $\tau'_{f2} = \frac{10^{10.1-14}}{10^{-3}} = 0,12$.

نلاحظ أن تمديد الأساس الضعيف يرفع قيمة نسبة التقدّم النهائي لتفاعله مع الماء .

3 - أ / $CH_3COOH + NH_3 = CH_3COO^- + NH_4^+$

$$n_0(CH_3COOH) = C_1V_a = 2 \times 10^{-2} \times 20 \times 10^{-3} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_0(NH_3) = C_2V_b = 10^{-2} \times 40 \times 10^{-3} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$CH_3COOH + NH_3 = CH_3COO^- + NH_4^+$			
4×10^{-4}	4×10^{-4}	0	0
$4 \times 10^{-4} - x$	$4 \times 10^{-4} - x$	x	x
$4 \times 10^{-4} - x_f$	$4 \times 10^{-4} - x_f$	x_f	x_f

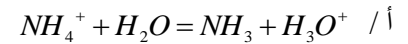
$$K = \frac{[NH_4^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][NH_3]} \quad / \text{ب}$$

الحمض 1 هو CH_3COOH و الحمض 2 هو NH_4^+

$$K = \frac{[NH_4^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][NH_3]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

ج / $K = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} = 10^{9.2 - 4.8} = 10^{4.4}$ ، وبما أن $K > 10^4$ ، فإن تفاعل CH_3COOH مع NH_3 هو تفاعل تام ، وبالتالي

$$x_m = x_f = 4 \times 10^{-4} \text{ mol}$$



لدينا $\text{Log} \frac{[NH_3]_f}{[NH_4^+]_f} = pH - pK_a$ ، و $\text{Log} \frac{[NH_4^+]_f}{[NH_3]_f} = pK_a - pH$ ، و $10^{pK_a - pH} = 10^{9,2-5,2} = 10^4$ ، $\frac{[NH_4^+]_f}{[NH_3]_f} = 10^4$

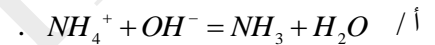
ب / نحسب التركيز المولي لكلور الأمونيوم ، أي لـ $[NH_4^+]_0$ ، حيث $[NH_4Cl] = [NH_4^+]_0$

$$[NH_4^+]_0 = C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{0,32}{53,5 \times 0,1} = 0,06 \text{ mol / L}$$

لدينا $[H_3O^+]_f = 10^{-pH} = 10^{-5,2} = 6,3 \times 10^{-6} \text{ mol / L}$ ، وبالتالي يمكن إهمال $[H_3O^+]_f$ أمام C .

$$[H_3O^+]_f = \sqrt{KC} \quad \text{وبالتالي} \quad K = \frac{[NH_3]_f [H_3O^+]_f}{[NH_4^+]_f} = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C - [H_3O^+]_f} \approx \frac{[H_3O^+]_f^2}{C}$$

$$K = \frac{10^{-2pH}}{C} = \frac{10^{-10,4}}{0,06} = 6,6 \times 10^{-10}$$



هذا التفاعل هو تفاعل حمض - أساس ، لأنه حدث انتقال H^+ من NH_4^+ (حمض) إلى OH^- (أساس) .

$$K = \frac{[NH_3]_f}{[NH_4^+]_f [OH^-]_f} = \frac{[NH_3]_f}{[NH_4^+]_f [OH^-]_f} \times \frac{[H_3O^+]_f}{[H_3O^+]_f} = \frac{K_a}{K_e} = 10^{14-9,2} = 10^{4,8} \quad / \text{ب}$$

ب $K > 10^4$ ، إذن التفاعل نعتبره تامًا .

$$(1) \quad pH = pK_a - \text{Log} \frac{[NH_4^+]_f}{[NH_3]_f} \quad / \text{ج}$$

لما نضيف OH^- لـ NH_4^+ ، فإن NH_4^+ ينقص ، فمن أجل كل قيمة لـ pH يكون $[NH_4^+] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$

كلما يختفي NH_4^+ يظهر NH_3 ، وبالتالي $[NH_3] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$ ، وبالتعويض في العلاقة (1) :

$$pH = pK_a - \text{Log} \frac{C_a V_a - C_b V_b}{C_b V_b} = pK_a - \text{Log} \left(\frac{C_a V_a}{C_b V_b} - 1 \right)$$

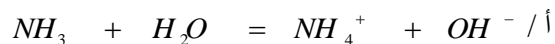
د / لدينا $pH = pK_a$ ، وبالتالي $\text{Log} \left(\frac{C_a V_a}{C_b V_b} - 1 \right) = 0$ ، ومنه $\frac{C_a V_a}{C_b V_b} - 1 = 1$ ، وبالتالي : $V_b = \frac{C_a V_a}{2C_b} = \frac{0,06 \times 100}{2 \times 0,2} = 15 \text{ mL}$

1 - يكون الأساس قويا إذا كان $C_B = [OH^-]$ (أي $\tau_f = 1$) .

$$[OH^-] = 10^{pH-14} = 10^{12-14} = 10^{-2} \text{ mol / L} \quad \text{وبالتالي} \quad B_3 \text{ هو أساس قوي .}$$

2 - B_1 و B_2 هما أساسان ضعيفان لأن في محلوليهما $[OH^-] < C_B$. نقارن بين قوتي هذين الأساسين الضعيفين .

بما أن للأساسين نفس التركيز المولي ، إذن الأساس الذي يعطي في محلوله تركيزا أكبر لـ OH^- هو الأقوى ، أي هو الذي في محلوله تركيز H_3O^+ أقل (الجداء الشاردي ثابت) ، وبالتالي محلوله له pH أكبر ، ولهذا B_1 أقوى من B_2 .



ب / جدول التقدّم

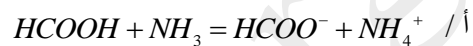
$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$			
CV	/	0	0
$CV - x$	/	x	x
$CV - x_f$	/	x_f	x_f

$$[NH_4^+] = [OH^-] = 10^{pH-14} = 10^{10,6-14} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[NH_3] = C - [NH_4^+] = 10^{-2} - 4 \times 10^{-4} = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$pK_a = pH - \text{Log} \frac{[NH_3]_f}{[NH_4^+]_f} = 10,6 - \text{Log} \frac{9,6 \times 10^{-3}}{4 \times 10^{-4}} = 9,2 / \rightarrow$$

-4



$$K = \frac{[NH_4^+][HCOO^-]}{[HCOOH][NH_3]}$$

$HCOOH + NH_3 = HCOO^- + NH_4^+$			
CV	$C'V$	0	0
$CV - x$	$C'V - x$	x	x
$CV - x_f$	$C'V - x_f$	x_f	x_f

$$K = \frac{\frac{x_f}{V_T} \times \frac{x_f}{V_T}}{\left(\frac{CV - x_f}{V_T}\right) \left(\frac{C'V - x_f}{V_T}\right)} = \frac{x_f^2}{(CV - x_f)(C'V - x_f)} = \frac{1}{\left(\frac{CV}{x_f} - 1\right) \left(\frac{C'V}{x_f} - 1\right)}$$

$$K = \frac{1}{\left(\frac{1}{\tau_f} - 1\right) \left(\frac{2}{\tau_f} - 1\right)} = \frac{\tau_f^2}{(1 - \tau_f)(2 - \tau_f)} \text{ ، وبالتالي ، } C' = 2C \text{ ، لأن } C'V = 2x_m \text{ و } CV = x_m \text{ ولدينا}$$

$$K = Q_{rf} \text{ ، حيث } K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

$$K_{a1} = K \times K_{a2} = 2,5 \times 10^5 \times 10^{-9,2} = 1,6 \times 10^{-4}$$

5 - بما أن $pH = pK_a$ ، إذن الحجم V_A هو الحجم المضاف عند نصف التكافؤ .

$$V_A = \frac{1}{2} V_{AE} = \frac{1}{2} \times \frac{C_B V_B}{C_A} = \frac{1}{2} \times \frac{10^{-2} \times 20}{0,02} = 5 \text{ mL}$$