

1- مفاهيم أولية :

• الحمض : هو كل فرد كيميائي قادر على فقدان H^+ خلال تفاعل كيميائي
 • الأساس : هو كل فرد كيميائي قادر على اكتساب (تثبيت) H^+ خلال تفاعل كيميائي

(Acide / Base)

• الثنائية (أساس / حمض) :

• الحمض (أو الحمض المرافق)
 يكون دائما في الجهة اليسرى

• الأساس (أو الأساس المرافق)
 يكون دائما في الجهة اليمنى

2- بعض الأحماض والأسس الشهيرة والثنائية الموافقة :

• بعض الأسس (القواعد) الشهيرة		• بعض الأحماض الشهيرة	
الثنائية الموافقة	الأساس	الثنائية الموافقة	الحمض
(H_2O / OH^-)	NaOH	(HCl / Cl^-)	HCl
	KOH	(HBr / Br^-)	HBr
	$Mg(OH)_2$	(HNO_3 / NO_3^-)	HNO_3
	$Ba(OH)_2$	(H_2SO_4 / HSO_4^-)	H_2SO_4
$R - NH_2$ • الأمينات تعتبر أسس (قواعد) ضعيفة .	• الأمينات صيغتها العامة : $C_nH_{2n+1} - NH_2$	$(R - COOH / R - COO^-)$	• الأحماض الكربوكسيلية صيغتها العامة : $C_nH_{2n+1} - COOH$ (حيث R هو جذر Racine) $C_nH_{2n+1} = R$
	لما $n=0$ NH_3 لما $n=1$ CH_3NH_2 لما $n=2$ $C_2H_5NH_2$	• الأحماض الكربوكسيلية تعتبر أحماض ضعيفة . $(H - COOH / H - COO^-)$ $(CH_3 - COOH / CH_3 - COO^-)$ $(C_2H_5 - COOH / C_2H_5 - COO^-)$	لما $n=0$ $H - COOH$ لما $n=1$ $CH_3 - COOH$ لما $n=2$ $C_2H_5 - COOH$
(NH_4^+ / NH_3) $(CH_3NH_3^+ / CH_3NH_2)$ $(C_2H_5NH_3^+ / C_2H_5NH_2)$			

✓ توجد مركبات تسلك السلوكين , فهي تسلك سلوك الحمض في وجود قاعدة وتسلك سلوك القاعدة في وجود حمض , نقول عنها متذبذبة مثل : H_2O و HCO_3^- :

❖ لا يمكننا تحديد طبيعة الماء فهو متذبذب , إلا عندما يتفاعل , الماء نعتبره حمض عندما يُمزج (يتفاعل) مع أساس (والعكس) :

الثنائيتين الداخلتين في التفاعل	حسب المعادلة النصفية	
(H_2O / OH^-)	$H_2O(l) = OH^-(aq) + H^+(aq)$	• يسلك الماء سلوك الحمض فهو يفقد بروتون هيدروجيني H^+
(H_3O^+ / H_2O)	$H_2O(l) + H^+(aq) = H_3O^+(aq)$	• يسلك الماء سلوك الأساس فهو يكتسب (يُثبت) بروتون هيدروجيني H^+

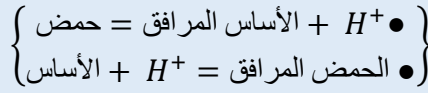
❖ نفس الشيء بالنسبة لشاردة البيكربونات HCO_3^- , فهي كذلك مُتذبذبة تسلك السلوكين :

التنائيين الداخليين في التفاعل	حسب المعادلة النصفية	
$(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-})$	$\text{HCO}_3^- (aq) = \text{CO}_3^{2-} (aq) + \text{H}^+ (aq)$	• HCO_3^- تسلك سلوك الحمض
$(\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-)$	$\text{HCO}_3^- (aq) + \text{H}^+ (aq) = \text{H}_2\text{CO}_3 (aq)$	• HCO_3^- تسلك سلوك الأساس

3- كيف نكتب معادلة تفاعل بين حمض و أساس : لكتابتها تتبع الخطوات التالية :

① نحدد من هو الحمض و من هو الأساس (على الأقل تحديد أحدهم)

② كتابة المعادلتين النصفيتين وبهذا الشكل :

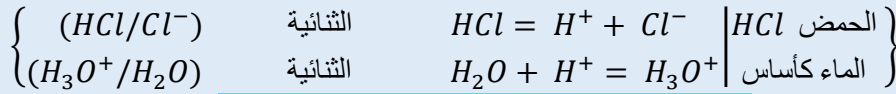


③ إحترام قاعدتي حفظ العنصر والشحنة

✓ أمثلة تطبيقية : أكتب المعادلتان النصفيتان ثم المعادلة الكلية لتفاعل الحمض مع الأساس (المفترضة نظريا) محددًا الثنائي (أساس/حمض) (Acide / Base) في كل الأمثلة التالية :

• مثال 01 : تفاعل (إنحلال) حمض كلور الماء HCl (حمض قوي) مع الماء H_2O :

✓ أولا يكفي تحديد ماهية أحد المركبين , HCl معروف أنه حمض معناها الماء سيسلُك سلوك الأساس :

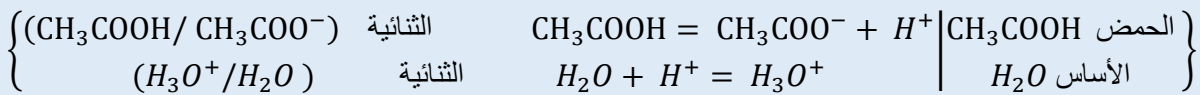


✓ بالجمع بين المعادلتين طرف بطرف : $\text{HCl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{Cl}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

• وبما أن HCl حمض قوي أي ينحل كليا في الماء , فالكتابة الشاردية لحمض كلور الماء في حالته العادية (الشاردية) $(\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-)$.
(يستحيل نستخدم في المخبر HCl وهو غير مُمدد إلا في بعض التمارين كصيغة رمزية فقط) .

• المثال 02 : تفاعل حمض الايثانويك CH_3COOH (حمض ضعيف) مع الماء H_2O :

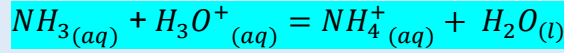
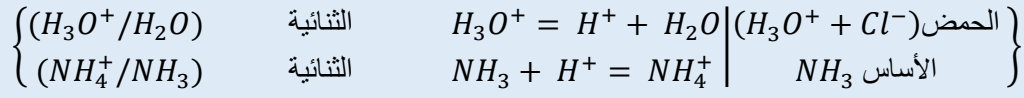
✓ يكفي تحديد ماهية أحد المركبين , CH_3COOH معروف أنه حمض (حمض كربوكسيلي) , معناها الماء سيسلُك سلوك الأساس:



• بالجمع بين المعادلتين طرف بطرف : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

• مثال 03 : تفاعل حمض كلور الماء HCl مع NH_3 :

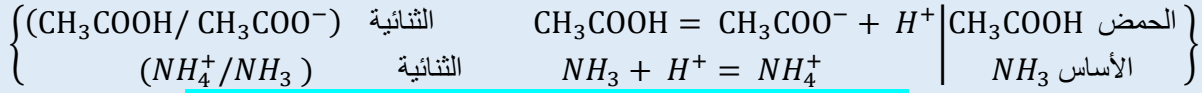
- HCl حمض شهير , كذلك NH_3 من القواعد الشهيرة (المهم يجب أن نعرف ماهية أحدهم , أي من هو الذي يفقد ومن هو الذي يكتسب) , نحن في الكيمياء نتعامل مع محاليل مُمددة , أي نكتبُ بالشكل $(\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-)$ كما سبق ذكره , ونقول تفاعل $(\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-)$ مع NH_3 فيكون التفاعل الإجمالي بالشكل :



حيث (الشاردة المتفرجة Cl^- نحذفها من التفاعل , لأنها لا تدخل فيه)

● المثال 04 : تفاعل حمض الايثانويك CH_3COOH مع الماء NH_3 :

✓ CH_3COOH هو الحمض و NH_3 هي القاعدة .



✓ بالجمع بين المعادلتين طرف بطرف : $CH_3COOH(aq) + NH_3(aq) = CH_3COO^-(aq) + NH_4^+(aq)$

● ملاحظة مهمة : عندما نكتب الأحماض بالكتابة الشاردية (لأنهم في الأصل محاليل مُمددة)

- فنقول في المثال (3) أنه تفاعل $(H_3O^+ + Cl^-)$ مع NH_3 كتبنا : $NH_3(aq) + H_3O^+(aq) = NH_4^+(aq) + H_2O(l)$

- أما في المثال (4) تفاعل CH_3COOH مع NH_3 كتبنا : $CH_3COOH + NH_3 = CH_3COO^- + NH_4^+$

● الحمض القوي $HCl(H_3O^+ + Cl^-)$ في معادلته تفاعله مع الأساس نكتبه H_3O^+ **السبب** ← لأن تفككه كلي، النوع الموجود والغالب في المحلول الحامضي هو H_3O^+ (HCl كلها تفككت)

● الحمض الضعيف CH_3COOH في معادلته تفاعله مع الأساس نكتبه CH_3COOH **السبب** ← لأن تفككه جزئي، النوع الموجود والغالب في المحلول الحامضي هو CH_3COOH

(H^+ , CH_3COO^- نسبتهم صغيرة جدا في المحلول)

]

4- **الجداء الشاردي للماء (في المحاليل المائية) : يتفك الماء ذاتيا وفق :** $2. H_2O(l) = OH^-(aq) + H_3O^+(aq)$

✓ ثابت التوازن للماء هو حالة خاصة لثابت التوازن K , نرسم له بـ K_e حيث K للمعادلة أعلاه :

● (هذا الجداء يُسمى الجداء الشاردي للماء) $K_e = \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q} \cdot [OH^-]_{\acute{e}q}}{1^2} = [H_3O^+]_{\acute{e}q} \cdot [OH^-]_{\acute{e}q}$ ◀

- وُجد أنه في درجة حرارة 25° $K_e = 10^{-14}$ أي $pK_e = 14$

● لدينا : $k_e = K_e$ **ندخل -log على الطرفين** $-\log k_e = -\log K_e$ **إنه** $pK_e = -\log k_e$

$p = -\log$

كترميز رياضي فقط

◀ نقوم بضرب الطرفين في (-1) : $-pK_e = \log k_e$

◀ نقوم بإدخال 10 على الطرفين : $10^{-pK_e} = 10^{\log k_e}$

◀ $k_e = 10^{-pK_e}$

• نفس الشيء بالنسبة : K_a ، $[H_3O^+]$

(وهذا من أجل المحاليل المُمَدَّدة : $[H_3O^+] \leq 0,05$)

$$\begin{array}{l|l} k_e = 10^{-pK_e} & pK_e = -\log k_e \\ K_a = 10^{-pK_a} & pK_a = -\log k_a \\ \hline [H_3O^+] = 10^{-pH} & pH = -\log [H_3O^+] \end{array}$$

◀ حيث كترميز فقط : $p[H_3O^+]$ تُصبح pH وهي تمثل الأس الهيدروجيني أو درجة الحموضة .
حيث p حرف صغير و H حرف كبير .

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$$

5- التقدّم النهائي τ_f : يُعطى بالعلاقة التالية :

◀ عند تفاعل (إنحلال) أساس مع الماء ▶	◀ عند تفاعل (إنحلال) حمض مع الماء ▶
• $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[OH^-]_f}{C}$	• $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]_f V}{CV} = \frac{[H_3O^+]_f}{C}$

التفسير

■ تفاعل NH_3 (تركيزه C) مع الماء	■ تفاعل CH_3COOH (تركيزه C) مع الماء
------------------------------------	--

	$NH_3(aq) + H_2O(l) = NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$			
x	كمية المادة بالمول			
$x=0$	CV	زيادة	0	0
$x(t)$	$CV-x$	زيادة	x	x
x_f	$CV-x_f$	زيادة	x_f	x_f

✓ نظريا الماء بزيادة معناه NH_3 هو المُحد :

◀ أي : $CV - x_{max} = 0$: $x_{max} = CV$

✓ من جدول التقدّم عند t_f : $n(OH^-)_f = x_f$

• معناه : $[OH^-]_f V = x_f$

✓ إذن :

• $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[OH^-]_f V}{CV} = \frac{[OH^-]_f}{C} = \frac{10^{pH-pK_e}}{C}$

• حسب الجداء الشاردي للماء :

▶ $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_e = 10^{-pK_e}$

▶ $[OH^-] = \frac{10^{-pK_e}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-pK_e}}{10^{-pH}} = 10^{pH-pK_e}$

• وعند درجة حرارة 25° : $(pK_e = 14)$

▶ $[OH^-] = 10^{pH-14}$

	$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) = CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$			
x	كمية المادة بالمول			
$x=0$	CV	زيادة	0	0
$x(t)$	$CV-x$	زيادة	x	x
x_f	$CV-x_f$	زيادة	x_f	x_f

✓ نظريا الماء بزيادة معناه CH_3COOH هو المُحد :

◀ أي : $CV - x_{max} = 0$: $x_{max} = CV$

✓ من جدول التقدّم : $n(H_3O^+)_{(t)} = x(t)$

• عند اللحظة t_f : $n(H_3O^+)_f = x_f$

• معناه : $[H_3O^+]_f V = x_f$

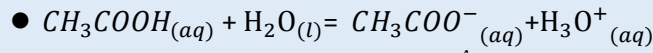
✓ إذن :

• $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]_f V}{CV} = \frac{[H_3O^+]_f}{C} = \frac{10^{-pH}}{C}$

- إذا كان $\tau_f = 1$ ← الحمض أو الأساس قوي و التفاعل تام
 • إذا كان $\tau_f \neq 1$ ← الحمض أو الأساس ضعيف و التفاعل غير تام (محدود)
 (نقول $\tau_f \neq 1$ أو $\tau_f < 1$ نفس الشيء)

• ملاحظة مهمة جدا : كلما مددنا حمضا ضعيف أو أساسا ضعيف , كلما زادت نسبة التقدم النهائي τ_f .

6- ثابت التوازن K : هو الحالة النهائية لكسر التفاعل Q_r أي $(K = Q_{rf} = Q_{r(eq)})$ في الترميز نقول حالة نهائية final أو نقول عند التوازن équilibre نفس الشيء لأن التفاعل يبلغ قيمته النهائية عند التوازن أي في الترميز $Q_{rf} = Q_{r(eq)}$, مثال المعادلة :



• أصطلح بالنسبة للمواد الصلبة والماء تركيزهم يساوي 1 .

$$\blacktriangleright K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} = \frac{\text{جداء تركيز كل النواتج أس معاملهم الستوكيومتري}}{\text{جداء تراكيز كل المتفاعلات أس معاملهم الستوكيومتري}}$$

✓ عند حساب K فإذا كان :

• $K > 10^4$ ← التفاعل تام ← معناه $\tau_f = 1$
 • $K < 10^4$ ← التفاعل غير تام ← معناه $\tau_f < 1$

• لا يتعلق ثابت التوازن K بالتراكيز الابتدائية بل بدرجة الحرارة فقط

7- ثابت الحموضة Ka : هو حالة خاصة من ثابت التوازن ويُعطى بالعلاقة :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{الأساس}]_{\text{éq}}}{[\text{الحمض}]_{\text{éq}}}$$

✓ حيث : $K = K_a$ (في حالة تفاعل حمض ضعيف في الماء)
 $K = \frac{K_e}{K_a}$ (في حالة تفاعل أساس ضعيف في الماء)

• شرح لكيفية التعامل مع جدول التقدم لإستنباط العلاقات , و العلاقة بين K و Ka .

تفاعل NH_3 تركيزه مع في الماء

	$\text{NH}_3_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$			
	كمية المادة بالمول			
x				
$x = 0$	CV	زيادة	0	0
$x(t)$	CV - x	زيادة	x	x
x_f	CV - x_f	زيادة	x_f	x_f

■ توضيح أولي :

• من جدول التقدم و عند اللحظة t_f : $n(\text{OH}^-)_f = x_f$

◀ معناه : $[\text{OH}^-]_f V = x_f$



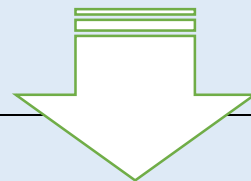
تفاعل CH_3COOH تركيزه C مع الماء

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$			
	كمية المادة بالمول			
	CV	زيادة	0	0
	CV - x	زيادة	x	x
	CV - x_f	زيادة	x_f	x_f

■ كيف نتعامل مع جدول التقدم :

✓ من جدول التقدم و عند اللحظة t_f : $n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = x_f$

◀ معناه : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f V = x_f$



✓ من جدول التقدم و عند اللحظة t_f :

$$[NH_4^+]_f V = x_f \quad \text{أي} \quad n(NH_4^+)_f = x_f \quad \blacktriangleleft$$

$$[NH_4^+]_f V = [OH^-]_f V \quad \text{لدينا} \quad x_f = x_f \quad \text{معناه} :$$

$$[NH_4^+]_f = [OH^-]_f \quad \text{ومنهُ} :$$

$$[NH_3]_f = \frac{CV - x_f}{V} \quad \text{أي} \quad [NH_3]_f V = CV - x_f \quad \blacktriangleleft$$

$$[NH_3]_f = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV}{V} - \frac{x_f}{V} = C - [OH^-]_f \quad \blacktriangleleft$$

✓ من جدول التقدم و عند اللحظة t_f :

$$[CH_3COO^-]_f V = x_f \quad \text{أي} \quad n(CH_3COO^-)_f = x_f \quad \blacktriangleleft$$

$$[CH_3COO^-]_f V = [H_3O^+]_f V \quad \text{لدينا} \quad x_f = x_f \quad \text{معناه} :$$

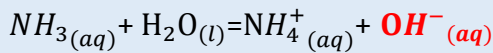
$$[CH_3COO^-]_f = [H_3O^+]_f \quad \text{ومنهُ} :$$

$$[CH_3COOH]_f = \frac{CV - x_f}{V} \quad \text{أي} \quad [CH_3COOH]_f V = CV - x_f \quad \blacktriangleleft$$

$$[CH_3COOH]_f = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV}{V} - \frac{x_f}{V} = C - [H_3O^+]_f \quad \blacktriangleleft$$

بالنسبة لإثبات العلاقات , ففي النهاية تجدون أغلب العلاقات التي تكررت في البكالوريات الرسمية فقط , ويوجد أسانذة كثيرون توسعو في إثبات العلاقات , فمن الجيد الإطلاع على العلاقات المُقترحة .

العلاقة بين ثابت الحموضة وثابت التوازن :



NH_3 هو الأساس •
 NH_4^+ هو الحمض المُرافق •

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q} \cdot [الأساس]_{\acute{e}q}}{[الحمض]_{\acute{e}q}} = \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q} \cdot [NH_3]_{\acute{e}q}}{[NH_4^+]_{\acute{e}q}}$$

- نضرب ونقسم على $[OH^-]_{\acute{e}q}$:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q} \cdot [NH_3]_{\acute{e}q}}{[NH_4^+]_{\acute{e}q}} \times \frac{[OH^-]_{\acute{e}q}}{[OH^-]_{\acute{e}q}}$$

- بإعادة الترتيب :

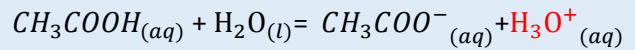
$$K_a = \frac{[NH_3]_{\acute{e}q} \cdot [OH^-]_{\acute{e}q}}{[NH_4^+]_{\acute{e}q} \times [H_3O^+]_{\acute{e}q}}$$

$$K_e = [H_3O^+]_{\acute{e}q} \times [OH^-]_{\acute{e}q}$$

$$\frac{1}{K} = \frac{[NH_3]_{\acute{e}q}}{[NH_4^+]_{\acute{e}q} \times [OH^-]_{\acute{e}q}}$$

$$K = \frac{K_e}{K_a}$$

العلاقة بين ثابت الحموضة وثابت التوازن :



CH_3COOH هو الحمض •
 CH_3COO^- هو الأساس المُرافق •

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q} \cdot [الأساس]_{\acute{e}q}}{[الحمض]_{\acute{e}q}} = \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q} \cdot [CH_3COO^-]_{\acute{e}q}}{[CH_3COOH]_{\acute{e}q}}$$

$$K = \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q} \cdot [CH_3COO^-]_{\acute{e}q}}{[CH_3COOH]_{\acute{e}q}}$$

معناه : $K = K_a$

• دائما نحتاج أن نضرب ونقسم على $[OH^-]_{\acute{e}q}$ أو نضرب ونقسم على $[H_3O^+]_{\acute{e}q}$ حسب الإنطلاق , لنستخرج العلاقة بين K_a و K و K_e ... (لأنه لو إنطلقنا من K لضربنا وقسمنا على $[H_3O^+]_{\acute{e}q}$)

• ولكن في المعايرة تتغير هذه العلاقة حسب كل تفاعل :
مثلا : معايرة حمض ضعيف CH_3COOH بواسطة أساس قوي مثل الصودا $(Na^+ + OH^-)$: حسب المعادلة :
 $CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$
بنتبع نفس الخطوات نجد :

$$K = \frac{K_a}{K_e}$$

العلاقة بين pKa و pH (علاقة أندرسون) : مثبتة في الإثباتات في نهاية الملخص , وهي علاقة مهمة جدا :

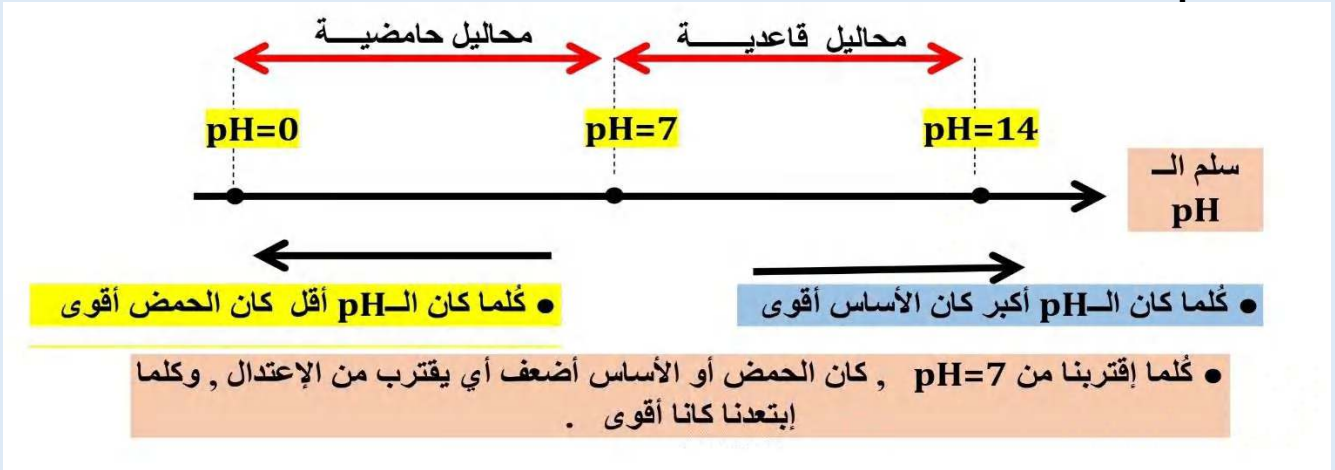
$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} = pKa + \log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$$

-8- المقارنة بين حمضين ضعيفين (أو أساسين ضعيفين) من حيث القوة :

● يكون الحمض ضعيف HA_1 أقوى من حمض ضعيف آخر HA_2 كل ما:	● يكون الأساس الضعيف B_1 أقوى من أساس ضعيف آخر B_2 كلما:
● نقارن بينها وشرط أن يكون لذيها نفس التركيز $c(HA_1) = c(HA_2)$	● نقارن بينها وشرط أن يكون لذيها نفس التركيز $c(B_1) = c(B_2)$
● كان الـ pH أصغر (أو كان $[H_3O^+]$ أكبر)	● كان الـ pH أكبر (أو كان $[H_3O^+]$ أصغر)
● كان τ_f أكبر	● كان τ_f أصغر
● كان Ka أكبر (أو كان pKa أصغر)	● كان Ka أصغر (أو كان pKa أكبر)
● نقارن بينهما في كل الحالات	● نقارن بينهما في كل الحالات

● كيف نتذكر الجدول فوق :

بالنسبة للـ pH :



● وبما أنه توجد علاقة عكسية بين الـ pH و $[H_3O^+]$ حسب العلاقة $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ (كلما زاد الـ pH نقص $[H_3O^+]$)

معناه :
 ● يكون الحمض أقوى عندما يكون $[H_3O^+]$ أكبر
 ● يكون الأساس أقوى عندما يكون $[H_3O^+]$ أقل

● الحمض القوي هو الذي يكون تفككه في الماء كلي , ولدى الأحماض الضعيفة كلما كان التفكك أكبر معناها ان الحمض (أو الأساس) أقوى , ويكون التفكك أكبر عندما يكون τ_f أكبر , في الحالتين حمض أو أساس .

● إنطلاقا من علاقة أندرسون : $pH = pKa + \log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$

• من علاقة أندرسون , كلما كان الـ pKa أكبر كان الـ pH أكبر (علاقة طردية) ومنه كان الحمض أضعف والأساس أقوى .

• وبين Ka والـ pKa علاقة عكسية وهي : $K_a = 10^{-pK_a}$ (حسابيا كلما زاد الـ pKa نقص الـ Ka)
لذلك هي العكس (كلما كان الـ Ka أكبر كان الحمض أقوى والأساس أضعف)

9- مجال تغلب الصفة الحامضية أو الأساسية للتثنائية (أساس/ حمض) :

• من علاقة أندرسون : $pH = pKa + \log \frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}}$ **لما : pH = pKa**

• $pH = pKa + \log \frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}} \Rightarrow pH - pKa = \log \frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}} \Rightarrow 0 = \log \frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}} \Rightarrow \log 1 = \log \frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}}$

$\Rightarrow 1 = \frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}} \Rightarrow [A^-]_{\acute{e}q} = [HA]_{\acute{e}q}$

• عندما يكون $[A^-]_{\acute{e}q}$ (القاعدة) أكبر من $[HA]_{\acute{e}q}$ (الحمض) معناه أن الصفة الغالبة هي القاعدية (والعكس صحيح)

• عندما تكون الصفة الغالبة هي القاعدية معناه : $[A^-]_{\acute{e}q} < [HA]_{\acute{e}q}$, يُصبح لدينا : $\frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}} > 1$

بإدخال الـ log للطرفين : $\log \frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}} > \log 1$ أي : $\log \frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}} > 0$

• و من علاقة أندرسون $(pH = pKa + \log \frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}})$ معناه : (عدد موجب) , $pH = pKa +$ أي أن :

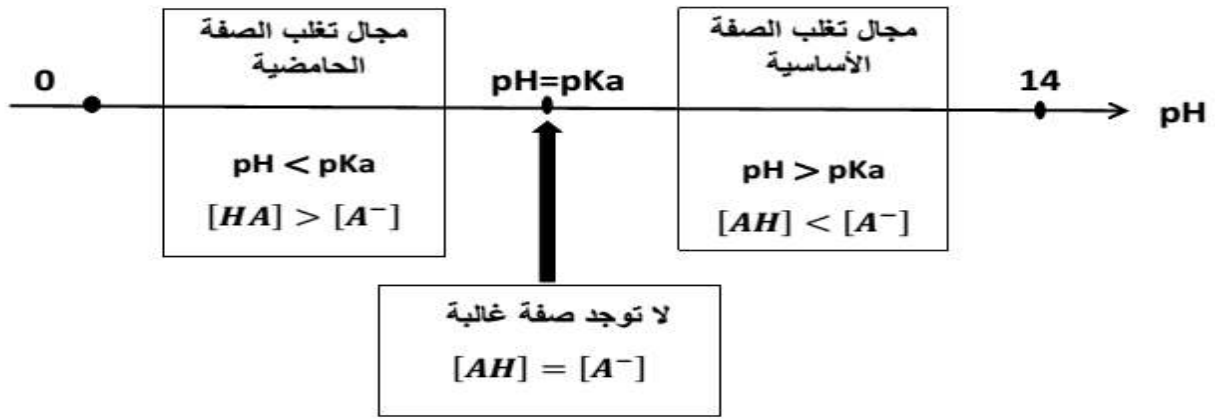
$$pH > pKa$$

• كل هذا تفصيل الهدف منه تذكر القاعدة في حالة نسيانها ولدينا باختصار :

الصفة الغالبة هي الأساسية $pH > pKa$

الصفة الغالبة هي الحمضية $pH < pKa$

($pH = pKa$ لا توجد صفة غالبة)



● **ملاحظة 01:** قيم الـ K_a والـ pK_a قيم ثابتة (تتعلق فقط بدرجة الحرارة)، من المهم جدا تذكر (حفظ) قيم الـ pK_a الشهيرة عند درجة حرارة 25° :

● حمض الميثانويك $pK_a(HCOOH / HCOO^-) = 3,8$

● حمض البنزويك $pK_a(C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-) = 4,2$

● حمض الإيثانويك $pK_a(CH_3COOH / CH_3COO^-) = 4,8$

● شاردة الأمونيوم $pK_a(NH_4^+ / NH_3) = 9,2$

● الجدول موجود في الكتاب المدرسي صفحة 198

● **الملاحظة 02:**

- يجب أن لا نخلط بين المقارنة بين حمضين ضعيفين (أو أساسين ضعيفين) من حيث القوة ومجال تغلب الثنائية :

● في المثال 01 : نتكلم عن مقارنة بين حمضين

- **مثال 1:** لدينا الحمض : $HCOOH$ والحمض C_6H_5COOH ، وفي نفس درجة الحرارة إذن الحمض $HCOOH$ أقوى من الحمض C_6H_5COOH لأن :

$pK_a(C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-) = 4,2 > pK_a(HCOOH / HCOO^-) = 3,8$

- وسبق ذكر في (حالة الأحماض) أنه كلما كان الـ pK_a أصغر كان الحمض أقوى (الجدول فوق)

- لكن مجال تغلب الثنائية يتعلق بالحمض بحد ذاته (أو الأساس) والثنائية الموجودة فيه :

● في المثال 02 نتكلم عن حمض واحد والثنائية الموجودة فيه ومن هي الثنائية التي تتغلب .

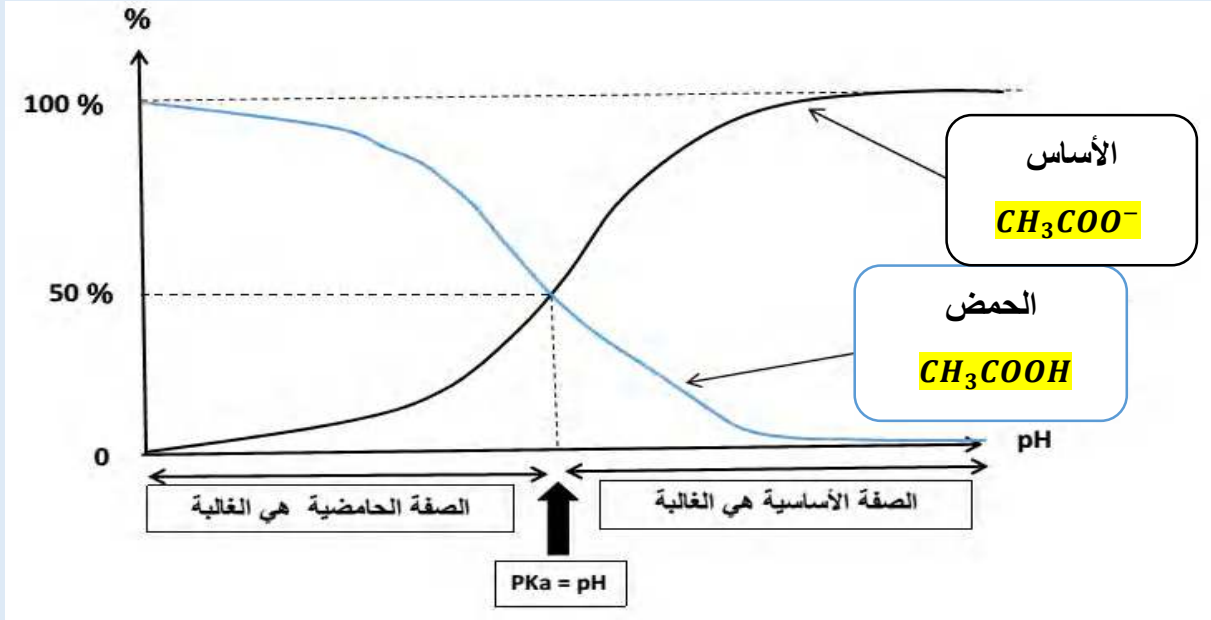
- **مثال 02:** لدينا حمض البنزويك C_6H_5COOH تركيزه c و $pH = 3,1$ حيث أن الـ pK_a للثنائية (أساس/حمض) له : $pK_a(C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-) = 4,2$ إذن :

- الصفة الغالبة هنا هي الصفة الحامضية لأن : $4,2 > 3,1$ أي $pK_a > pH$

(تمرين مهم بالحل في الكتاب المدرسي صفحة 215)

10 - مخطط توزيع الصفة الغالبة للثنائية :

- كل حمض لديه أساسه المرافق , وكل أساس لديه حمضه المرافق , مثلا في حالة حمض الإيثانويك CH_3COOH والذي يتميز بالثنائيتين (أساس / حمض) : (CH_3COOH / CH_3COO^-) مجموع $[CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$ يُمثل 100% , نسبة الثنائية الحمضية هي $(CH_3COOH\%)$ وتختلف عن نسبة الثنائية الأساسية $(CH_3COO^-\%)$ في حمض الإيثانويك ككل وهذا حسب درجة الـ pH , وعند إضافة أساس (مثل NaOH) قطرة قطرة لهذا الحمض تتغير النسب المئوية لهذه الثنائيتين , فأحد الثنائيتين يتناقص (CH_3COOH) وأحدهما يتزايد (CH_3COO^-) بمرور الزمن , ومن هذا نمثل مخطط الصفة الغالبة :



- النسبة الغالبة هي نسبة مئوية فقط : $\left. \begin{array}{l} ([CH_3COOH] + [CH_3COO^-]) \rightarrow 100\% \\ [CH_3COOH] \rightarrow (CH_3COOH)\% \end{array} \right\}$

$$\rightarrow (CH_3COOH)\% = \frac{100 \times [CH_3COOH]}{[CH_3COOH] + [CH_3COO^-]}$$

$$\rightarrow (CH_3COO^-)\% = \frac{100 \times [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH] + [CH_3COO^-]}$$

تُعطى بالعلاقة : $100 \times \frac{\text{تركيز الحمض}}{\text{تركيز الأساس} + \text{تركيز الحمض}} = \text{النسبة المئوية للحمض}$

• $100 \times \frac{\text{تركيز الأساس}}{\text{تركيز الأساس} + \text{تركيز الحمض}} = \text{النسبة المئوية للأساس}$

✓ عند التقاطع : $pH = pKa$, وهي تمثل نقطة نصف التكافؤ (أي أن المعايير بلغت نقطة نصف التكافؤ)

• مثال : التمرين رقم 25 من الكتاب المدرسي صفحة 224

11-الكاشف الملون (Indicateur) : الكاشف الملون هو عبارة عن ثنائية (أساس/حمض) نرمل له بـ

(Hln/ ln⁻)

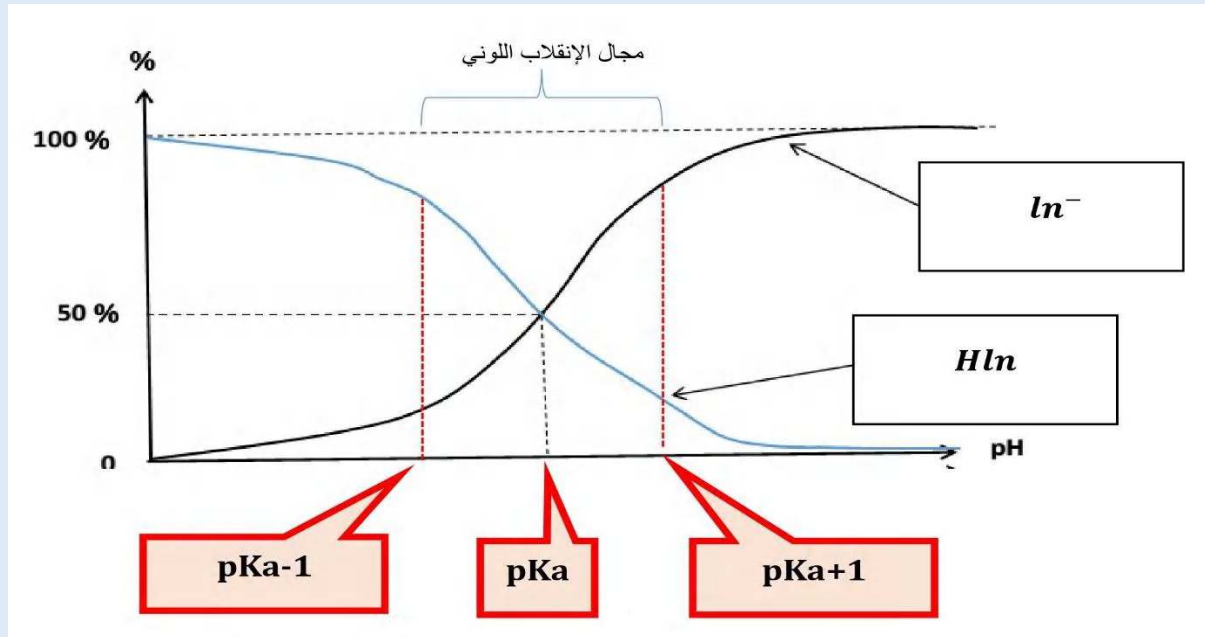
• وُجد بالتجريب الكيميائي أن الفرد Hln يتغلب لونها على ln⁻ عندما يكون : [Hln] > 10 [ln⁻] معناه :

$$\frac{[Hln]}{[ln^-]} > 10 \quad \leftarrow \quad \log \frac{[Hln]}{[ln^-]} > \log 10 \quad \leftarrow \quad \text{ندخل log للطرفين}$$

• وحسب أندرسون (pH - pKa = log $\frac{[Hln]}{[ln^-]}$) يُصبح لدينا : pH - pKa > 1 \leftarrow pH > 1 + pKa

• وفي العملية العكسية : الفرد ln⁻ يتغلب على Hln عندما يكون : [Hln] < 10 [ln⁻] وبنفس الطريقة

نجد : pH > 1 - pKa



12-المعايرة (أساس / حمض) :

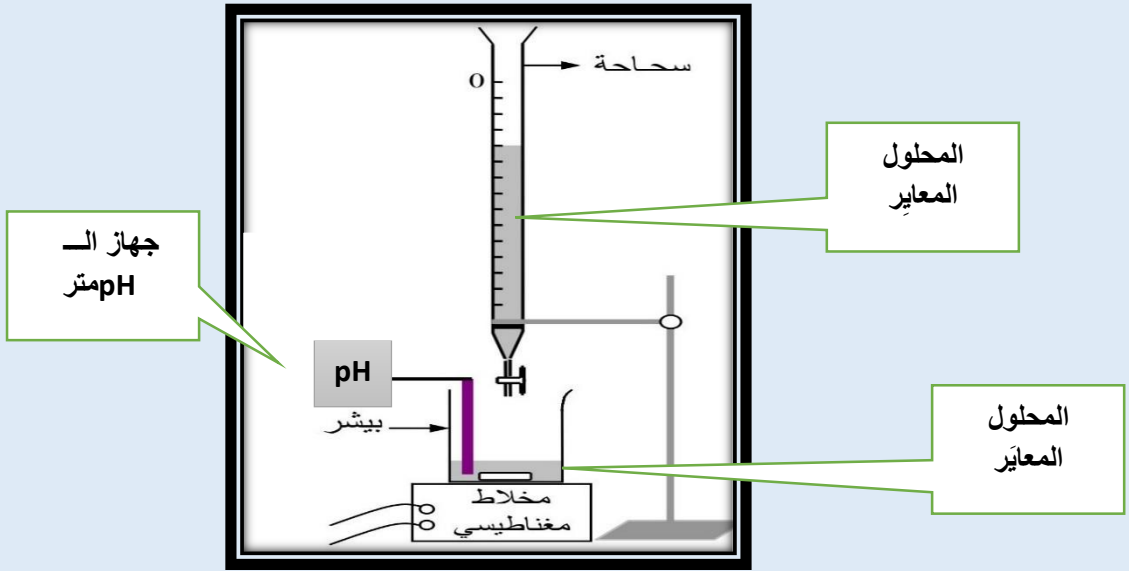
✓ البروتوكول التجريبي :

الهدف : تحديد تركيز مُعين لحمض أو أساس مجهول

الأدوات والمواد المستعملة : المحلول المعايير و المعايير , سحاحة مُدرجة , بيشر , مخلاط مغناطيسي , قضيب ممغنط , جهاز الـ pH متر , حامل .

الخطوات

- نملأ السحاحة المُدرجة بالمحلول الذي نريد أن نُعاير به (المعايير) , ونضبطها عند الصفر .
- نضع في البيشر أسفل السحاحة حجم معلوم للمحلول الذي نريد مُعايرته (المعايير) , ذو التركيز المجهول , ونضع تحت البيشر مخلاط مغناطيسي .
- نقوم بغمس جهاز الـ pH متر في البيشر ونشدهُ بحامل حتى لا يلمس القضيب المغناطيسي عند الخلط .
- نفتح الصنبور للسحاحة قطرة قطرة , ومن أجل كل حجم يسقط نقيس الـ pH , ونُسجل هذه النتائج في جدول , ونقوم برسم المنحنى pH = f(V) .



✓ ملاحظة أولية : (جهاز الـ pH متر يقيس قيمة الـ pH الموجودة في البيشر)

● الحمض في البيشر والأساس في السحاحة المُدرجة	● الأساس في البيشر والحمض في السحاحة المُدرجة
<p>● pH_0 : هي قيمة الـ pH المُقاسة للمحلول الموجود في البيشر (الحمض) في اللحظة $t=0$, قبل بدأ المُعايرة .</p>	<p>● pH_0 : هي قيمة الـ pH المُقاسة للمحلول الموجود في البيشر (الأساس) في اللحظة $t=0$, قبل بدأ المُعايرة .</p>

✓ كيف نُحدد القوي والضعيف في المعايرة :

- ✓ عندما يكون الحمض قوي والأساس ضعيف يسحب الحمض القوي PHE تحت 7 .
- ✓ عندما يكون الحمض ضعيف والأساس قوي يسحب الأساس القوي PHE فوق 7 .
- ✓ عندما يكون كلاهما قوي نجد $PHE = 7$

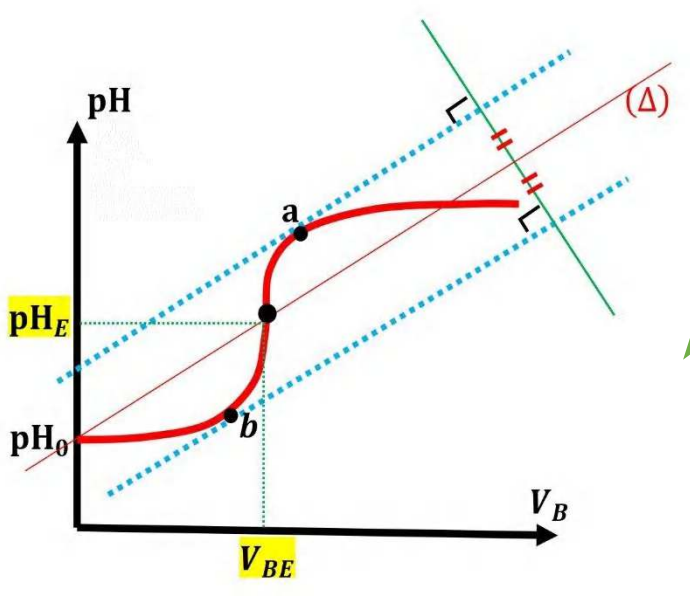
✓ مُنحى المعايرة :

- مُعايرة حمض قوي بأساس قوي
 - مُعايرة أساس قوي بحمض قوي
 - مُعايرة حمض ضعيف بأساس قوي
 - مُعايرة أساس ضعيف بحمض قوي
 - (● ضعيف مع ضعيف لا تتحقق)
- الحالات الممكنة :

✓ كيف نحدد نقطة التكافؤ : توجد عدة طرق لتحديد نقطة التكافؤ , أهمها طريقة المماسين المتوازيين :

● طريقة المماسين المتوازيين:

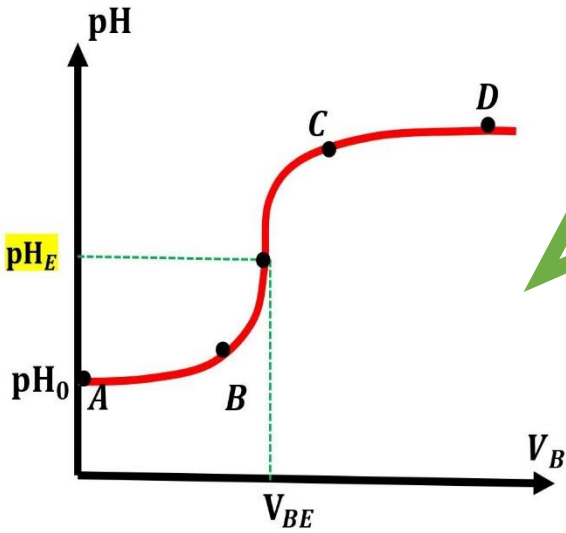
- 1- نقوم برسم المماس عند نقطة الإنعطاف الأولى (a) .
- 2- نقوم برسم المماس الثاني عند نقطة الإنعطاف الثانية (b) بحيث يكون موازي له .
- 3- نقوم برسم المستقيم المُعَامَد لهُمَا في أي نقطة .
- 4- نعين مُنْتَصَف القطعة المُستقيمة (المحصورة بين المماسين) كما في الشكل .
- 5- نرسم المستقيم (Δ) الموازي للمماسين في منتصف القطعة المستقيمة .
- 6- التقاطع بين (Δ) والمنحنى يُمَثَل نقطة التكافؤ .



✓ الطرق الأخرى لتحديد نقطة التكافؤ :

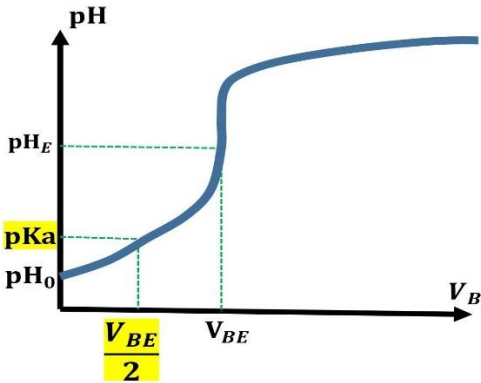
● طريقة المشتقة	● إنطلاقاً من منحنى الناقلية	● طريقة الدائرتين
<p>● طريقة المشتقة نستخرجها رياضياً وعبوبها أننا نتحصل على V_E فقط ولا نعين pH_E . (نقوم بالإسقاط على محور الفواصل من أعلى نقطة الذروة) في المنحنى $\frac{dpH}{dt}$.</p>	<p>● من المنحنى المدرّوس في السنة الثانية : $\sigma = f(t)$ أو $G = f(t)$ بواسطة جهاز قياس الناقلية</p>	<p>● كما في الشكل , وهي تمثّل التقاطع بين المستقيم الرابط بين مركزي الدائرتين والمنحنى (الدائرتين نرسمهم داخل الإنحنائين كما في الشكل)</p>

✓ المراحل في عملية المعايرة (أساس / حمض) :



المرحلة	الشرح
• من النقطة A إلى B	• يزداد الـ pH ببطء ويُقابلة سكب حجم كبير للـ V_B .
• من النقطة B إلى C	• تسمى هذه المرحلة بفقرة الـ pH , (نقطة التكافؤ موجودة في هذه المرحلة) , حيث يزداد الـ pH بقوة مع إضافة صغيرة للـ V_B .
• من النقطة C إلى D	• بعد C يُوافق سكب حجم كبيرة للـ V_B , زيادة صغيرة للـ pH , حتى يُصبح المنحني خط أفقي .

✓ كيف نستخرج الـ pKa بيانيا :



☒ نقوم بإستخراج إحداثيات نقطة التكافؤ (V_{BE}, pH_E) بأحد الطُرق السابقة الذكر , ثم نقوم بحساب $\frac{V_{BE}}{2}$ ونقوم بالإسقاط على المنحني وقيمة الـ pH الموافقة تُمثل الـ pKa

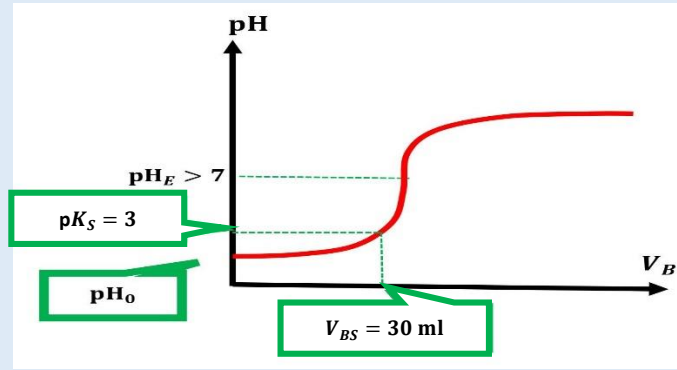
☒ حساب الـ pKa يُمكننا من إستنتاج الـ k, Ka, \dots

ملاحظة :

- الـ pKa المستخرجة بيانيا تُخص الحمض الضعيف (في حالة مُعايرة حمض ضعيف بأساس قوي)
- الـ pKa المستخرجة بيانيا تُخص الأساس الضعيف (في حالة مُعايرة أساس ضعيف بحمض قوي)
- لكن حالة مُعايرة حمض قوي بأساس قوي أو العكس فلا وجود للـ pka (خارج البرنامج)

• عند $pH=pKa \leftarrow [HA] = [A^-]$ (الاثبات في الصفحة 08)

3--- معايرة حمض ضعيف بأساس قوي



● مثال : نُعاير الحمض الضعيف CH_3COOH (البشر) بواسطة محلول قاعدي قوي للصودا (السحاحة) $(Na^+ + OH^-)$ حسب المعادلة :

التقدم	كمية المادة بالمحلول			
$x=0$	$C_A V_A$	$C_B V_B$	0	زيادة
x_f	$C_A V_A - x_f$	$C_B V_B - x_f$	x_f	زيادة

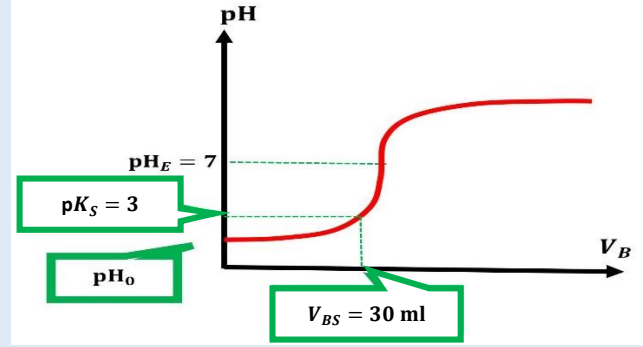
1 القيمة pH_0 هي قيمة الـ pH للحمض قبل المعايرة .
 ● بما أن الحمض ضعيف معناه أنه تفكك جزئياً أي :
 ● $[H_3O^+] \neq C_A$
 (حيث C_A هو تركيز الحمض CH_3COOH ككل)

2 حساب التراكيز للأفرد الموجودة في المزيج (البشر) عند سكب حجم ما :
 - مثلاً عند سكب الحجم $V_B = 30 ml$ بالإسقاط نجد $pH=3$

● حتى ولم تظهر شاردة الـ H_3O^+ أو OH^- في المعادلة لكن حسب علاقة الـ pH ($[H_3O^+] = 10^{-pH}$) وعلاقة الجداء الشاردي للماء فهاتين الشارديتين دائماً متواجدين بنسب ما .

● حساب تركيز الشارديتين H_3O^+ و OH^- والشوارد المتفرجة , يكون بنفس الطريقة والخطوات لمعايرة حمض قوي بأساس قوي

1--- معايرة حمض قوي بأساس قوي



● مثال : نُعاير الحمض القوي $(Cl^- + H_3O^+)$ (البشر) بواسطة محلول قاعدي قوي للصودا (موجود في السحاحة) $(Na^+ + OH^-)$ حسب المعادلة :



1 القيمة pH_0 هي قيمة الـ pH للحمض قبل المعايرة .
 ● بما أن الحمض قوي معناه أن تفككه كُلي أي :
 ● $[H_3O^+] = C_A = 10^{-pH}$
 (حيث C_A هو تركيز الحمض $(Cl^- + H_3O^+)$)

2 نقطة التكافؤ كما سبق ذكره في حالة (قوي- قوي) تأخذ القيمة : $pH_E = 7$.

3 حساب التراكيز للأفرد الموجودة في المزيج (البشر) عند سكب حجم ما :
 - مثلاً عند سكب الحجم $V_B = 30 ml$ بالإسقاط نجد $pH=3$ والتي نسميها النقطة S .

أ- نبدأ دائماً بحساب تركيز شاردة الهيدرونيوم حيث :
 ► $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3} mol/l$

ب- نحسب تركيز شوارد الهيدروكسيد إنطلاقاً من الجداء الشاردي : $[H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$ (في الحالة العادية يُعطى $pK_e = 14$ عند 25°)
 $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} mol/l$

ج- الشوارد المتفرجة وعلاقتهم ثابتة دوماً , في كل الحالات عند النقطة S كمثال (عندما سكبنا 30ml)

◀ الشاردة المتفرجة المُرافقة للقاعدة : $[Na^+] = \frac{C_B \times V_{BS}}{V_A + V_{BS}}$

◀ الشاردة المتفرجة المُرافقة للحمض : $[Cl^-] = \frac{C_A \times V_A}{V_A + V_{BS}}$

◀ لحساب تركيز النوعين CH_3COO^- و CH_3COOH

نستعين بجدول التقدم :

◀ من جدول التقدم و عند اللحظة t_f :

$$\bullet [CH_3COO^-]_f = \frac{x_f}{V_T} \dots \dots \dots (1)$$

$$\bullet [CH_3COOH]_f = \frac{C_A V_A - x_f}{V_T} \dots \dots \dots (2)$$

• حيث :

$$V_T = V_A + V_{BS} \bullet$$

• V_A : الحجم الحمض الموجود في البيشر

• V_{BS} : حجم القاعدة المُضاف (المسكوب) عند اللحظة S

◀ لحساب x_f نعتمد على H_3O^+ أو OH^- , (المتواجدة في جدول التقدم) , في هذا المثال لدينا OH^- في جدول التقدم , إذن من جدول التقدم :

$$\blacktriangleright n(OH^-) = C_B V_B - x_f \rightarrow [OH^-] V_T = C_B V_B - x_f$$

$$\blacktriangleright x_f = C_B V_B - [OH^-] V_T$$

• ونقوم بتعويض قيمتها في (1) و (2) , نجد التركيزين .

◀ أما إذا طلب إثبات أن تفاعل المعايرة تام نقوم بحساب τ_f :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$$

• x_f تم حسابها , أما x_{max} : النقطة K تقع قبل نقطة التكافؤ معناها أن OH^- هو المتفاعل المُحد (والعكس أي نقطة بعد نقطة التكافؤ المتفاعل المُحد هو الذي في البيشر)

$$\text{معناه : } C_B V_B - x_{max} = 0$$

◀ إذن :

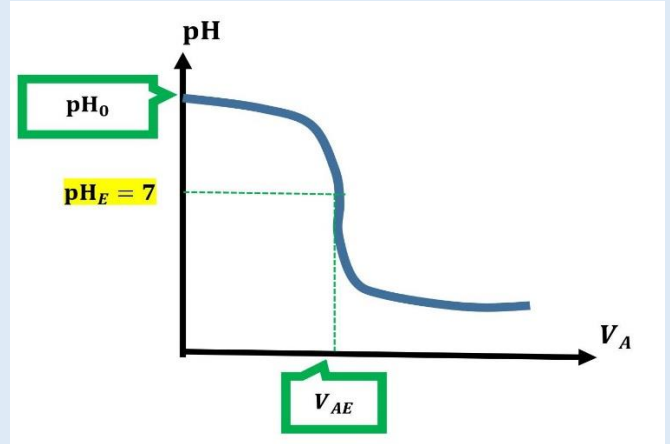
$$x_{max} = C_B V_B \text{ (مع } V_{BS} = V_B \text{)}$$

4--- معايرة أساس ضعيف بحمض قوي

• نفس خصائص معايرة حمض ضعيف بأساس قوي

◀ التركيز للشاردة المتفرجة المرافقة للأساس هو :
تركيز الأساس ضرب الحجم المسكوب عند النقطة S الكل تقسيم الحجم الكلي (الحجم المسكوب + الحجم الموجود في البيشر)

2--- معايرة أساس قوي بحمض قوي.



◀ كل شيء مُطابق تماما في حالة المعايير لحمض قوي بأساس قوي , فقط ملاحظة :

◀ بما أن الأساس قوي معناها ذوبانه في الماء كلي مثال $(Na^+ + OH^-)$ يذوب كليا في الماء أي :

$$\blacktriangleright c_B = [OH^-] = \frac{10^{-pK_e}}{10^{-pH_0}} = \frac{10^{-14}}{10^{-pH_0}} = 10^{-14+pH_0} \text{ (في درجة حرارة } 25^\circ \text{ مثلا)}$$

☒ تطبيق على حساب التراكيز باكالوريا علوم تجريبية 2015 الموضوع الأول التمرين التجريبي (التمرين بالحل في الملحق)

13- العلاقات الواردة والمتكررة في الباكلوريات:

◀ كترميز فقط : (نهائي = عند التوازن) ($\epsilon q = f$)

◀ جدول التقدم في حالة تفاعل حمض مع الماء :

		$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$			
الحالة		كمية المادة بالمول			
الإبتدائية	$x = 0$	CV	زيادة	0	0
الانتقالية	$x(t)$	$CV - x$	زيادة	x	x
النهائية	x_f	$CV - x_f$	زيادة	x_f	x_f

الإثبات	العلاقة
<p>◀ من جدول التقدم كما سبق تفصيله (الصفحة 5+6) :</p> $\begin{cases} [H_3O^+] = [A^-] \\ [AH] = C - [H_3O^+] \end{cases}$ <p>كذلك - :</p> $K_a = \frac{[H_3O^+]_f [A^-]_f}{[AH]_f} = \frac{[H_3O^+]_f [H_3O^+]_f}{C - [H_3O^+]_f}$ <ul style="list-style-type: none"> وفي حالة الحمض لدينا : $\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C}$ أي $[H_3O^+]_f = \tau_f \cdot C$ نعوض قيمة $[H_3O^+]_f$ في K_a وبالتبسيط : $K_a = \frac{\tau_f^2 \cdot C}{1 - \tau_f} \dots\dots\dots (1)$	<p>① (علوم تجريبية 2009)</p> <p>- حالة نوبان حمض ضعيف في الماء , تركيزه c :</p>
<p>- مبرهنة في العلاقة (1)</p> $Q_r(\epsilon q) = \frac{[H_3O^+]_f^2}{c_0 - [H_3O^+]_f} \dots\dots\dots (2)$	<p>② (تقني 2011)</p> <p>- حالة نوبان حمض ضعيف في الماء , تركيزه c_0 :</p>
<p>- نعتمد على العلاقة ② ونقوم بتعويض مباشر من جدول التقدم .</p> $Q_r(\epsilon q) = \frac{x_{max} \cdot \tau_f^2}{V_0(1 - \tau_f)} \dots\dots\dots (3)$	<p>③ (تقني 2012)</p> <p>- حالة نوبان حمض ضعيف في الماء , تركيزه c_0 :</p>
<p>من علاقة ثابت الحموضة :</p> $K_a = \frac{[H_3O^+]_{\epsilon q} \cdot [A^-]_{\epsilon q}}{[HA]_{\epsilon q}}$ <p>ندخل الـ log على الطرفين</p> $pKa = -\log\left(\frac{[H_3O^+]_{\epsilon q} \cdot [A^-]_{\epsilon q}}{[HA]_{\epsilon q}}\right)$ $pKa = -\log[H_3O^+]_{\epsilon q} - \log\frac{[A^-]_{\epsilon q}}{[AH]_{\epsilon q}} /$ $pH = pKa + \log\frac{[A^-]_{\epsilon q}}{[AH]_{\epsilon q}} \dots\dots\dots (4)$	<p>④ (تقني 2013)</p> <p>- علاقة أندرسون المهمة . حيث : $pH = -\log[H_3O^+]_{\epsilon q}$</p>

⑤ (تقني 2016)

- حالة ذوبان حمض ضعيف في الماء , تركيزه c :

لدينا : $\tau_f = \frac{[H_3O^+]}{c}$ أي : $[H_3O^+]_f = \tau_f \cdot c$ -
نقوم تعويضها في علاقة أندرسون ونختزل فقط .

⑤..... $pH = pKa + \log \left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f} \right)$

⑥ (تقني 2017)

- حالة ذوبان حمض ضعيف في الماء , تركيزه c :

فقط نعوض قيمة $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ في العلاقة : ②.

⑥..... $Q_{rf} = \frac{10^{-2pH}}{c_0 - 10^{-pH}}$

⑦ (تجريبية 2019)

من علاقة أندرسون $pH = pKa + \log \frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}}$

نقوم بتوزيع الـ log , و من جدول التقدّم :
 $\log [A^-]_{\acute{e}q} = \log [H_3O^+]_{\acute{e}q}$ معناها : $[A^-]_{\acute{e}q} = [H_3O^+]_{\acute{e}q}$

ونعوض فقط ونبسط نجد :

⑦..... $pH = -\frac{1}{2} \text{Log}[AH]_{\acute{e}q} + \frac{1}{2} pKa$

⑧ (تقني 2019)

في المعطيات صرح بإهمال الأساس المرافق للحمض
[A⁻] أمام تركيز الحمض c حيث ([H₃O⁺] = [A⁻])

حسب علاقة أندرسون : $pH = pKa + \log \frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}}$

بتوزيع الـ log : $pH = pKa + \log [A^-]_{\acute{e}q} - \log [AH]_{\acute{e}q}$

كما سبق ذكره :

$$\begin{cases} [H_3O^+] = [A^-] \\ [AH] = c - [H_3O^+] \end{cases}$$

في حالة الحمض الضعيف جدا :

$$[AH] = C - [H_3O^+] = c$$

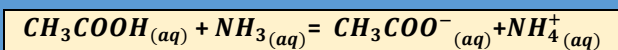
ونعوض في علاقة أندرسون نجد :

⑧..... $pH = \frac{1}{2} (pKa - \log c)$

⑨ (تقني 2013)

في بعض حالات المعاييرة فقط (ويشترط أن المزيج الإبتدائي للمتفاعلات له نفس كمية المادة $n_0 = n_0$)

من جدول التقدّم و بالتعويض في ثابت التوازن
للتفاعل المقابل :



التقدم	كمية المادة بالممول			
x=0	n ₀	n ₀	0	0
x _f	n ₀ -x _f	n ₀ -x _f	x _f	x _f

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_{\acute{e}q} [NH_4^+]_{\acute{e}q}}{[NH_3]_{\acute{e}q} [CH_3COOH]_{\acute{e}q}} = \frac{x_f \times x_f}{(n_0 - x_f) \times (n_0 - x_f)} \Rightarrow K = \frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2}$$

بوضع الجذر في الطرفين نجد : $\sqrt{K} = \frac{x_f}{n_0 - x_f}$

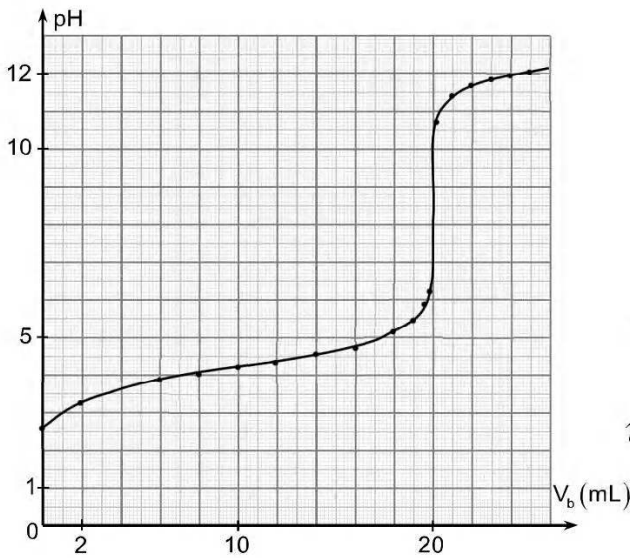
بالضرب الطرفين في الوسطين والتبسيط : $\frac{x_f}{n_0} = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$ والقيمة النظرية : $n_0 - x_{max} = 0$ معناه $n_0 = x_{max}$

⑨..... $\tau_f = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$ $\frac{x_f}{n_0} = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$

بكالوريا علوم تجريبية 2015 الموضوع الأول التمرين لتجريبي

التمرين التجريبي: (04 نقاط)

نعاير حجما $V_a = 20 \text{ mL}$ من محلول مائي لحمض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ تركيزه المولي C_a مجهول بمحلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم $(\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}_{(\text{aq})}^-)$ تركيزه المولي $C_b = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. النتائج المتحصل عليها مكنت من رسم البيان $\text{pH} = f(V_b)$ (الشكل - 6) حيث V_b هو حجم الأساس المسكوب:



الشكل - 6

- 1- اكتب معادلة تفاعل المعايرة الحادث.
- 2- حدّد بيانيا إحداثيي نقطة التكافؤ E .
- 3- احسب التركيز المولي C_a للحمض.
- 4- عيّن بيانيا قيمة pK_a للثنائية:
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} / \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-)$
- 5- احسب تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول عند سكب 14 mL من المحلول الأساسي ثمّ أوجد قيمة نسبة التقدم النهائي τ_f للتفاعل. ما ذا تستنتج؟
 علما أن المعايرة تمت عند الدرجة 25°C .

الحل :

تابع الإجابة النموذجية المادة : علوم فيزيائية الشعبة: علوم تجريبية

العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الأول)																												
المجموع	مجزأة																													
		التمرين التجريبي: (04 نقاط) 1- معادلة تفاعل المعايرة $C_6H_5CO_2H (aq) + HO^- (aq) = C_6H_5CO_2^- (aq) + H_2O (\ell)$ 2- نقطة التكافؤ:																												
	0,50																													
	0,50	بطريقة المماسات نجد: $E(V_{bE} = 20mL ; pH_E = 8,4)$ 3- عند التكافؤ: $C_a V_a = C_b V_{bE}$																												
	0,50	و منه: $C_a = C_b \cdot \frac{V_{bE}}{V_a}$ و منه: $C_a = 10^{-1} mol.L^{-1}$																												
	0,25	4- عند نقطة نصف التكافؤ $E_{1/2}$ نجد: $pH = pK_a = 4,2$																												
	0,25	5- التراكيز: $V_b = 14cm^3$ و من البيان نجد: $pH = 4,5$																												
		<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="2" style="text-align: center;">المعادلة</th> <th colspan="3" style="text-align: center;">$C_6H_5CO_2H (aq) + HO^- (aq) = C_6H_5CO_2^- (aq) + H_2O (\ell)$</th> </tr> <tr> <th colspan="2" style="text-align: center;">التقدم</th> <th colspan="3" style="text-align: center;">كمية المادة بوحدة (mol)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">ح ج</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">$C_a V_a$</td> <td style="text-align: center;">$C_b V_b$</td> <td style="text-align: center;">0</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">ح إ</td> <td style="text-align: center;">x</td> <td style="text-align: center;">$C_a V_a - x$</td> <td style="text-align: center;">$C_b V_b - x$</td> <td style="text-align: center;">x</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">ح ن</td> <td style="text-align: center;">x_f</td> <td style="text-align: center;">$C_a V_a - x_f$</td> <td style="text-align: center;">$C_b V_b - x_f$</td> <td style="text-align: center;">x_f</td> </tr> </tbody> </table>				المعادلة		$C_6H_5CO_2H (aq) + HO^- (aq) = C_6H_5CO_2^- (aq) + H_2O (\ell)$			التقدم		كمية المادة بوحدة (mol)			ح ج	0	$C_a V_a$	$C_b V_b$	0	ح إ	x	$C_a V_a - x$	$C_b V_b - x$	x	ح ن	x_f	$C_a V_a - x_f$	$C_b V_b - x_f$	x_f
المعادلة		$C_6H_5CO_2H (aq) + HO^- (aq) = C_6H_5CO_2^- (aq) + H_2O (\ell)$																												
التقدم		كمية المادة بوحدة (mol)																												
ح ج	0	$C_a V_a$	$C_b V_b$	0																										
ح إ	x	$C_a V_a - x$	$C_b V_b - x$	x																										
ح ن	x_f	$C_a V_a - x_f$	$C_b V_b - x_f$	x_f																										
4,0	0,25	بوفرة																												
	0,25	$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-4,5} = 3.16 \times 10^{-5} mol.L^{-1}$																												
	0,25	$[HO^-] = 10^{pH-14} = 10^{4,5-14} = 3.16 \times 10^{-10} mol.L^{-1}$																												
		$[HO^-]_f \times 34 \times 10^{-3} = C_b V_b - x_f$ $x_f = 1.4 \times 10^{-3} mol$ فنجد																												
	0,25	$[C_6H_5COO^-] = \frac{x_f}{V_a + V_b} = 4.117 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$																												
	0,25	$[C_6H_5COOH] = \frac{C_a V_a - x_f}{V_a + V_b} = 1.765 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$																												
	0,25	$[Na^+] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} = 4.11 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$																												
		- نسبة التقدم النهائي: HO^- هي المتفاعل المحد ومنه:																												
	0,25	$x_{max} = C_b V_b = 10^{-1} \cdot 14 \cdot 10^{-3} = 14 \cdot 10^{-4} mol \leftarrow C_b V_b - x_{max} = 0$																												
	0,25	وبالتالي: $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{1,4 \cdot 10^{-3} mol}{14 \cdot 10^{-4} mol} = 1$																												