

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 . (NH_4^+ / NH_3) $(CH_3NH_3^+ / CH_3NH_2)$ $(C_2H_5NH_3^+ / C_2H_5NH_2)$	● الأمينات صيغتها العامة : $C_nH_{2n+1} - NH_2$ لما $n=0$: NH_3 لما $n=1$: CH_3NH_2 لما $n=2$: $C_2H_5NH_2$	$(R - COOH / R - COO^-)$ ● الأحماض الكربوكسيلية تعتبر أحماض ضعيفة . $(H - COOH / H - COO^-)$ $(CH_3 - COOH / CH_3 - COO^-)$ $(C_2H_5 - COOH / C_2H_5 - COO^-)$	● الأحماض الكربوكسيلية صيغتها العامة : $C_nH_{2n+1} - COOH$ (حيث R هو جذر Racine) $C_nH_{2n+1} = R$ لما $n=0$: $H - COOH$ لما $n=1$: $CH_3 - COOH$ لما $n=2$: $C_2H_5 - COOH$

✓ 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^+

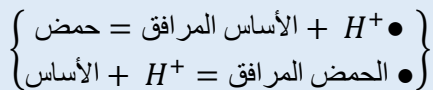
❖ نفس الشيء بالنسبة لشاردة البيكربونات HCO_3^- , فهي كذلك مُتذبذبة تسلك السلوكين :

التشائيتين الداخليتين 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 نتبع الخطوات التالية :

① نُحَدِّد مَنْ هُوَ الْحَمِضُ وَ مَنْ هُوَ الْأَسَاسُ (عَلَى الْأَقْلَ تَحْدِيدُ أَحَدِهِمْ)

② كتابة المعادلتين النصفيتين وبهذا الشكل :

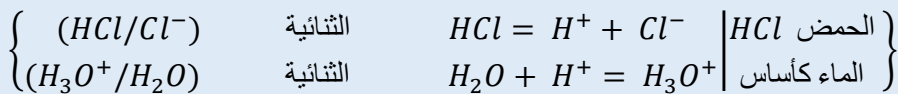


(3) إحترام قاعدتی حفظ العنصر والشحنة

✓ أمثلة تطبيقية : أكتب المعادلتان النصفيتان ثم المعادلة الكلية لتفاعل الحمض مع الأســــــــــــاس (المفترضة نظريا) محددا الثنائية (أساس / حمض) ($\text{Acide} / \text{Base}$) في كل الأمثلة التالية :

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

✓ أولاً يكفي تحديد ماهية أحد المركبين ، HCl معروف أنه حمض معناها الماء سيسلك سلوك الأساس :

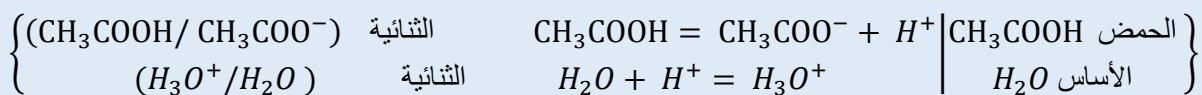


✓ بالجمع بين المعادلتين طرف بطرف : $HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} = Cl^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$

● وبما أن HCl حمض قوي أي ينحل كلياً في الماء ، فالكتابة الشاردية لحمض كلور الماء في حالته العادية (الشاردية) $(H_3O^+ + Cl^-)$ (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 :

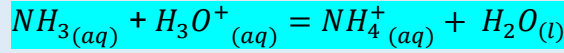
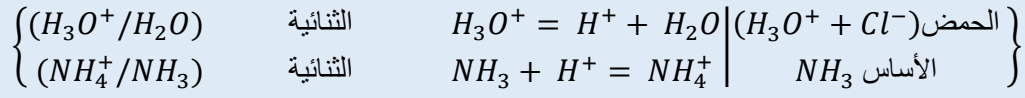
✓ يكفي تحديد ماهية أحد المركبين , CH_3COOH معروف أنه حمض (حمض كربوكسيلي) , معناها الماء سيسلك سلوك الأساس:



● 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 :

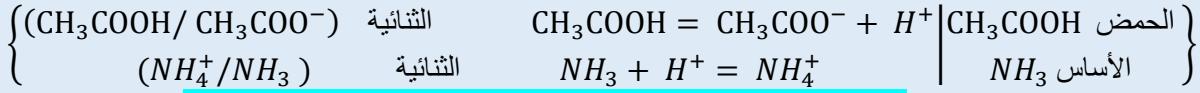
HCl - حمض شهير ، كذلك NH_3 من القواعد الشهيرة (المهم يجب أن نعرف ماهية أحدهم ، أي من هو الذي يفقد ومن هو الذي يكتسب) ، نحن في الكيمياء نتعامل مع محاليل مُمددة ، أي نكتبه بالشكل $(\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-)$ كما سبق ذكره ، ونقول تفاعل $(\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-)$ مع NH_3 فيكون التفاعل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

- 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 معادلة 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 ($CH_3COO^- + H^+$) في معادلة تفاعله مع الأساس نكتبه CH_3COOH **السبب** ← لأن تفككه جزئي , النوع الموجود والغالب في المحلول الحامضي هو CH_3COOH

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

]

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

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

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

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

● لدينا : $k_e = K_e$ ندخل $-\log$ على الطرفين ◀ $-\log k_e = -\log K_e$ إذن $pK_e = -\log k_e$

$p = -\log$

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 : $[H_3O^+] \leq 0,05$)

$$\left. \begin{array}{l} k_e = 10^{-pK_e} \\ K_a = 10^{-pK_a} \end{array} \right| \begin{array}{l} pK_e = -\log k_e \\ pK_a = -\log K_a \end{array}$$

$$([H_3O^+] = 10^{-pH} | pH = -\log [H_3O^+])$$

◀ 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- التّقدم النهائي τ_f : يُعطى بالعلاقة التالية :

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

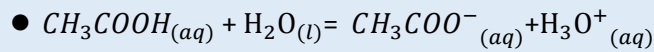
التفسير

تفاعل CH_3COOH (تركيزه C) مع الماء	تفاعل NH_3 (تركيزه C) مع الماء
✓ نظريا الماء بزيادة معناه CH_3COOH هو المُحد : ◀ $CV - x_{max} = 0$ أي : $x_{max} = CV$ ✓ من جدول التّقدم 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 : ▶ $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_e = 10^{-pK_e}$ ▶ $[OH^-] = \frac{10^{-pK_e}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-pK_e}}{10^{-pH}} = 10^{pH-pK_e}$	✓ نظريا الماء بزيادة معناه CH_3COOH هو المُحد : ◀ $CV - x_{max} = 0$ أي : $x_{max} = CV$ ✓ من جدول التّقدم : $n(H_3O^+)_{(t)} = x(t)$ • عند اللحظة t_f : $n(H_3O^+)_f = x_f$ • معناه : $[H_3O^+]_f V = x_f$ ✓ إذن : • $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]_f V}{CV} = \frac{[H_3O^+]_f}{C} = \frac{10^{-pH}}{C}$ • وعند درجة حرارة 25° : $(pK_e = 14)$ ▶ $[OH^-] = 10^{pH-14}$

- ◀ إذن : $\left. \begin{aligned} &\bullet \text{ إذا كان } \tau_f = 1 \leftarrow \text{ الحمض أو الأساس قوي و التفاعل تام} \\ &\bullet \text{ إذا كان } \tau_f \neq 1 \leftarrow \text{ الحمض أو الأساس ضعيف و التفاعل غير تام (محدود)} \end{aligned} \right\}$
- (نقول $\tau_f \neq 1$ أو $\tau_f < 1$ نفس الشيء)

● ملاحظة مهمة جدا : كلما مددنا حمضا ضعيفا أو أساسا ضعيفا , 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 :



● أستخدم بالنسبة للمواد الصلبة والماء تركيزهم يساوي 1 .

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

✓ عند حساب K فإذا كان :

$$\bullet K > 10^4 \leftarrow \text{التفاعل تام} \leftarrow \text{معناه } \tau_f = 1$$

$$\bullet K < 10^4 \leftarrow \text{التفاعل غير تام} \leftarrow \text{معناه } \tau_f < 1$$

● لا يتعلق ثابت التوازن K بالتركيز الابتدائية بل بدرجة الحرارة فقط

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

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

✓ حيث : $\left. \begin{aligned} &K = K_a \text{ (في حالة تفاعل حمض ضعيف في الماء)} \\ &K = \frac{K_e}{K_a} \text{ (في حالة تفاعل أساس ضعيف في الماء)} \end{aligned} \right\}$

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

تفاعل NH_3 تركيزه مع في الماء

	$\text{NH}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) = \text{NH}_4^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$			
x	كمية المادة بالمول			
$x = 0$	CV	زيادة	0	0
$x(t)$	$\text{CV} - x$	زيادة	x	x
x_f	$\text{CV} - x_f$	زيادة	x_f	x_f

■ توضيح أولي :

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

$$\blacktriangleleft \text{معناه : } [\text{OH}^-]_f V = x_f$$

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	
$\text{CV} - x$	زيادة	x	x	
$\text{CV} - x_f$	زيادة	x_f	x_f	

■ كيف نتعامل مع جدول التقدم :

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

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

✓ من جدول التقدم و عند اللحظة t_f :

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

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

$$[CH_3COO^-]_f = [H_3O^+]_f \quad \text{ومنه} \quad \bullet$$

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

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

✓ من جدول التقدم و عند اللحظة t_f :

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

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

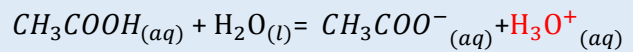
$$[NH_4^+]_f = [OH^-]_f \quad \text{ومنه} \quad \bullet$$

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

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

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 :



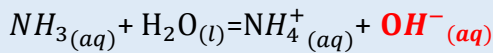
CH_3COOH هو الحمض
 CH_3COO^- هو الأساس المرافق

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

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

معناه : $K = K_a$

• العلاقة بين ثابت الحموضة وثابت التوازن :



NH_3 هو الأساس
 NH_4^+ هو الحمض المرافق

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

- نضرب ونقسم على $[OH^-]_{eq}$:

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

- بإعادة الترتيب :

$$K_a = \frac{[NH_3]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq} \times [OH^-]_{eq}} \times [H_3O^+]_{eq} \times [OH^-]_{eq}$$

$$K_e = [H_3O^+]_{eq} \times [OH^-]_{eq}$$

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

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

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

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

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

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

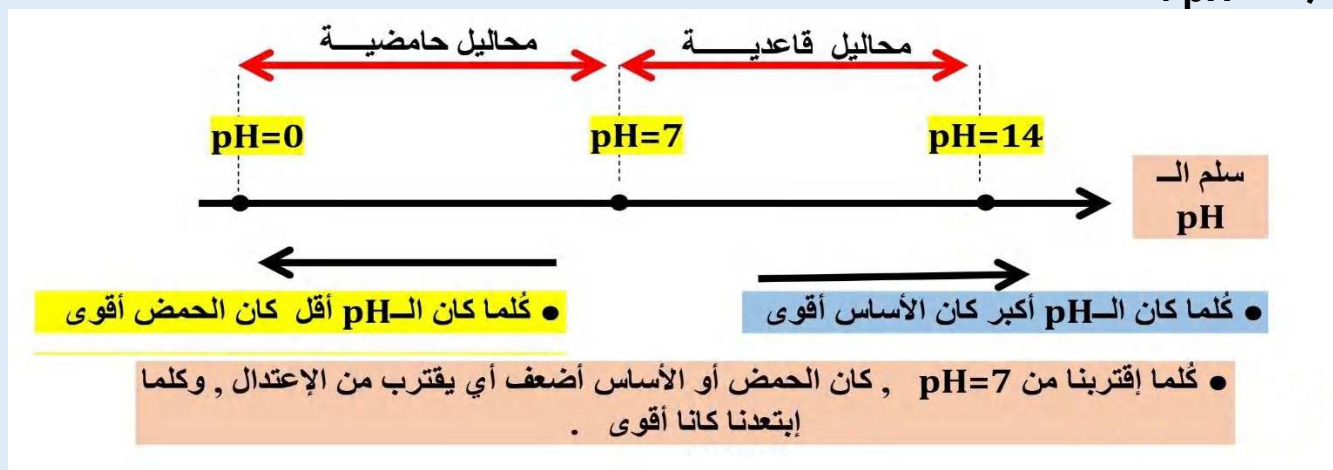
$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}}} = pKa + \log \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}}}$$

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

يكون حمض 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 $c(HA_1) = c(HA_2)$	• كان الـ pH أصغر (أو كان $[H_3O^+]$ أكبر) • كان τ_f أكبر	• نقارن بينها وشرط أن يكون لذيها نفس التركيز $c(B_1) = c(B_2)$	• كان الـ pH أكبر. (أو كان $[H_3O^+]$ أصغر) • كان τ_f أكبر
• نقارن بينهما في كل الحالات	• كان Ka أكبر (أو كان pKa أصغر)	• نقارن بينهما في كل الحالات	• كان Ka أصغر (أو كان pKa أكبر)

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

- من علاقة أندرسون , كلما كان الـ pK_a أكبر كان الـ pH أكبر (علاقة طردية) ومنه كان الحمض أضعف والأساس أقوى .
- وبين K_a والـ pK_a علاقة عكسية وهي : $K_a = 10^{-pK_a}$ (حسابيا كلما زاد الـ pK_a نقص الـ K_a)
لذلك هي العكس (كلما كان الـ K_a أكبر كان الحمض أقوى والأساس أضعف)

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

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

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

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

• 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 : $[A^-]_{\acute{e}q} < [HA]_{\acute{e}q}$, يصبح 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 $\left(pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}} \right)$ معناه : (عدد موجب) $pH = pK_a +$, أي أن :

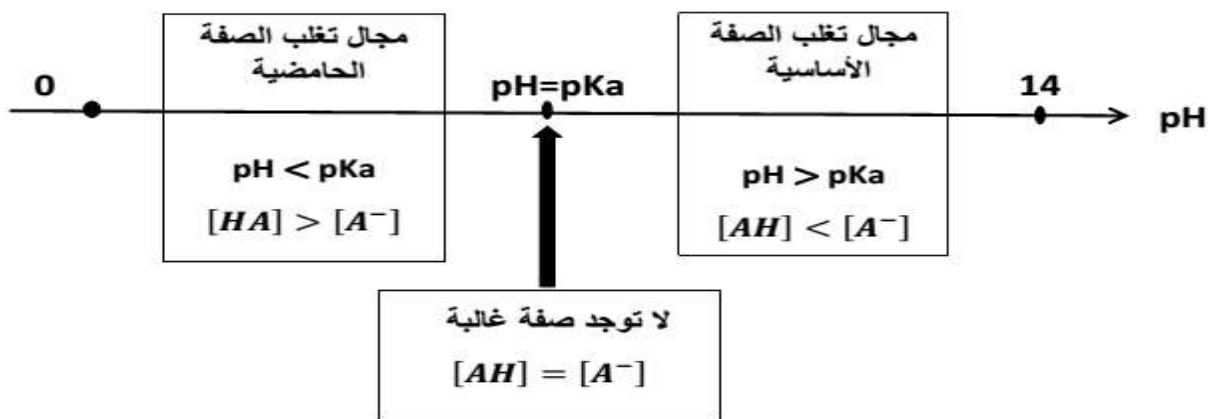
$$pH > pK_a$$

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

الصفة الغالبة هي الأساسية $pH > pK_a$

الصفة الغالبة هي الحمضية $pH < pK_a$

(لا توجد صفة غالبة $pH = pK_a$)



● **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** و **مجال 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 .

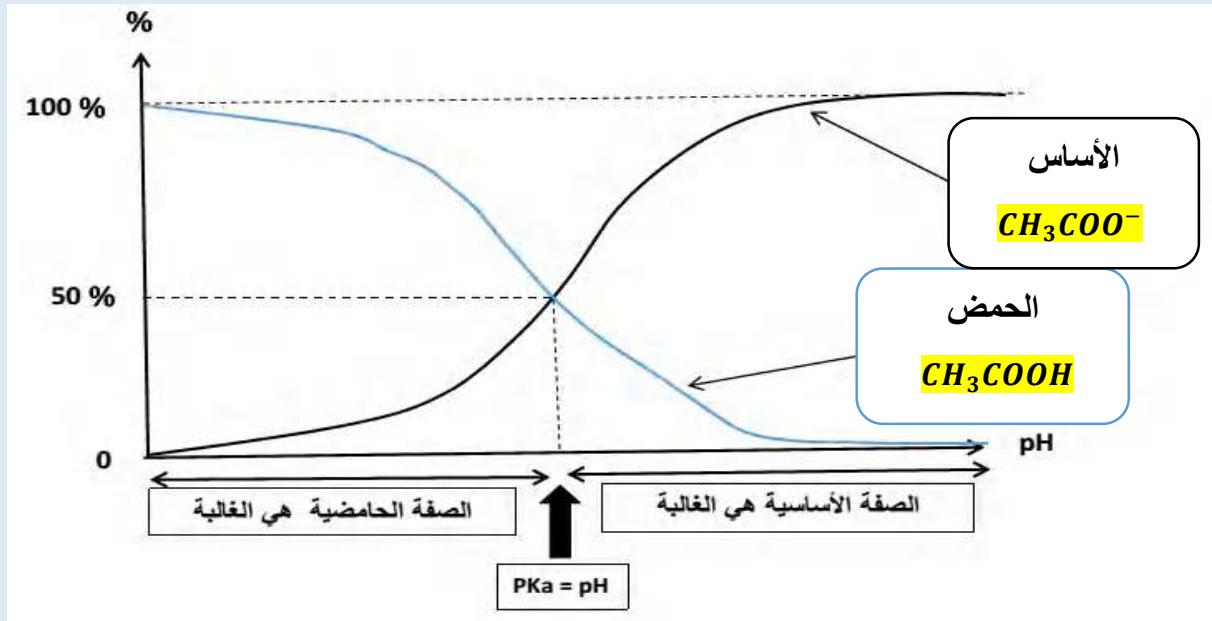
- **مثال 02 :** لدينا حمض البنزويك — C_6H_5COOH تركيزه c و $pH = 3,1$ حيث أن الـ pK_a للثنائية (أساس/حمض) له : $pK_a(C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-) = 4,2$ إذن :

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

(تمرين مُهم بالحل في الكتاب المدرسي صفحة 215)

10 - مخطط توزيع الصفة الغالبة للثنائية :

- كل حمض لديه أساسه المرافق , وكل أساس لديه حمضه المرافق , مثلاً في حالة حمض الإيثانويك CH_3COOH والذي يتميز بالثنائيتين (أساس / حمض) : (CH_3COOH / CH_3COO^-) مجموع $[CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$ يمثل 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 : • النسبة المئوية للحمض = $100 \times \frac{\text{تركيز الحمض}}{\text{تركيز الأساس} + \text{تركيز الحمض}}$

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

✓ عند التقاطع : $pH = pKa$, وهي تمثل نقطة نصف التكافؤ (أي أن المعادلة 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) نرسم له بـ

(Hln/ In⁻)

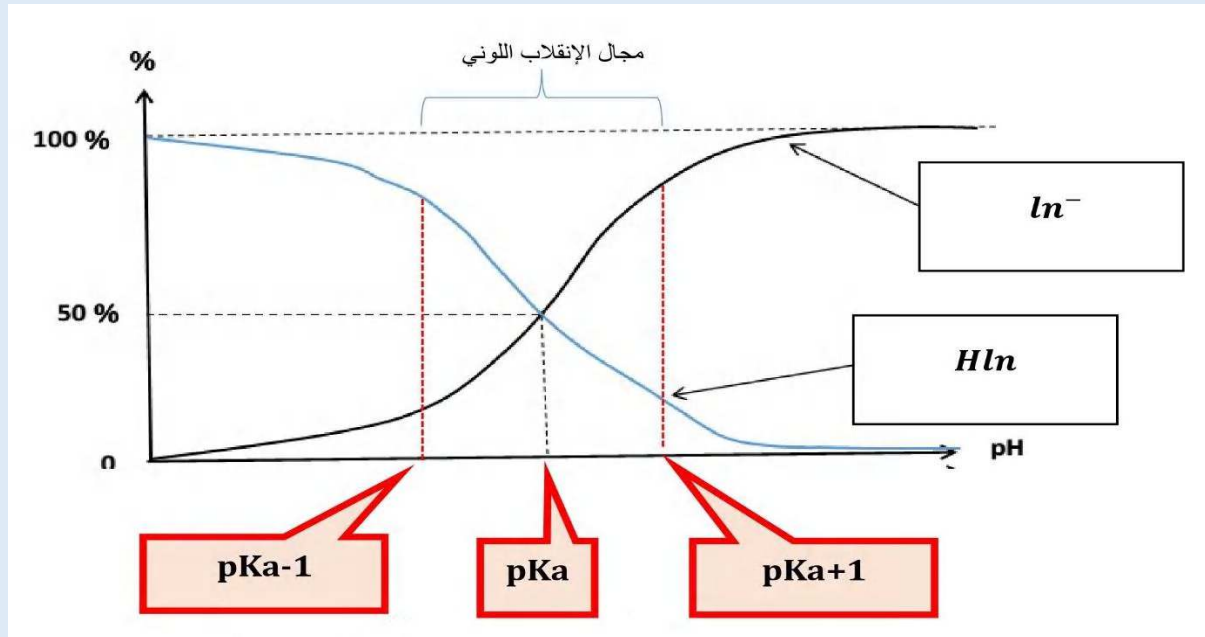
- وُجد بالتجريب الكيميائي أن الفرد Hln يتغلب لونها على In⁻ عندما يكون : $[Hln] > 10 [In^-]$ معناه :

$$\frac{[Hln]}{[In^-]} > 10 \quad \xrightarrow{\text{ندخل log للطرفين}} \log \frac{[Hln]}{[In^-]} > \log 10 \quad \xrightarrow{\text{نصلح}} \log \frac{[Hln]}{[In^-]} > 1$$

- وحسب أندرسون ($pH - pKa = \log \frac{[Hln]}{[In^-]}$) يُصبح لدينا : $pH - pKa > 1$ $\xrightarrow{\text{نصلح}} pH > 1 + pKa$

- وفي العملية العكسية : الفرد In⁻ يتغلب على Hln عندما يكون : $[Hln] < 10 [In^-]$ وب نفس الطريقة

نجد : $pH > 1 - pKa$



12- المعايرة (أساس / حمض) :

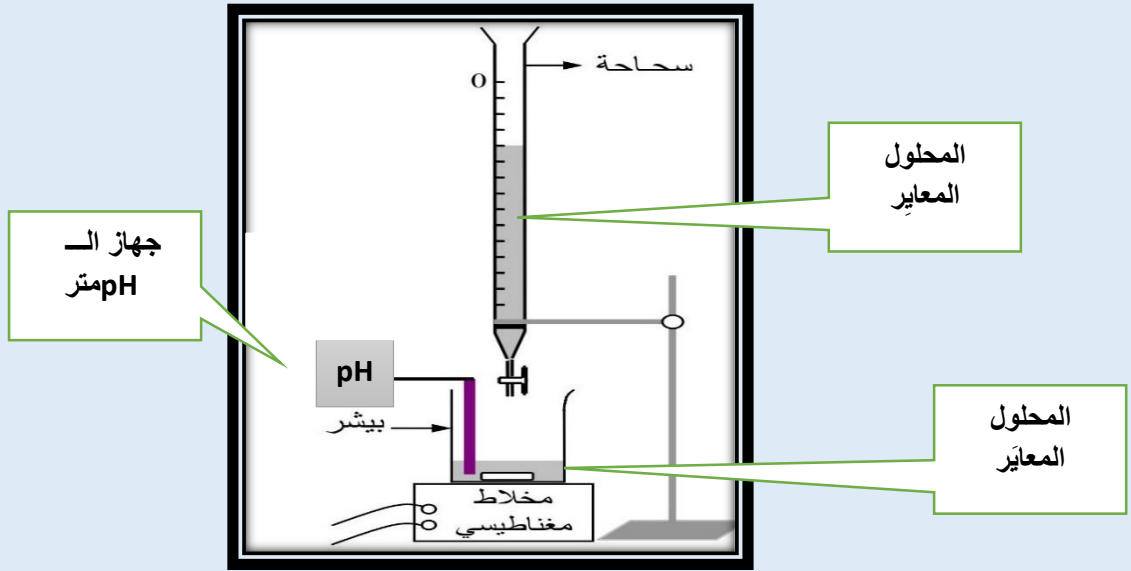
✓ البروتوكول التجريبي :

الهدف : تحديد تركيز مُعين لحمض أو أساس مجهول

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

الخطوات

- نملأ السحاحة المُدرجة بالمحلول الذي نريد أن نُعاير به (المعاير) , ونضبطها عند الصفر .
- نضع في البيشر أسفل السحاحة حجم معلوم للمحلول الذي نريد مُعايرته (المعاير) , 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 البيشتر)

الحمض في البيشتر والأساس في السحاحة المُدرجة	الأساس في البيشتر والحمض في السحاحة المُدرجة
• pH_0 : هي قيمة الـ pH المُقاسة للمحلول الموجود في البيشتر (الحمض) في اللحظة $t=0$, قبل بدأ المعايرة .	• pH_0 : هي قيمة الـ pH المُقاسة للمحلول الموجود في البيشتر (الأساس) في اللحظة $t=0$, قبل بدأ المعايرة .

✓ 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 $PHE = 7$

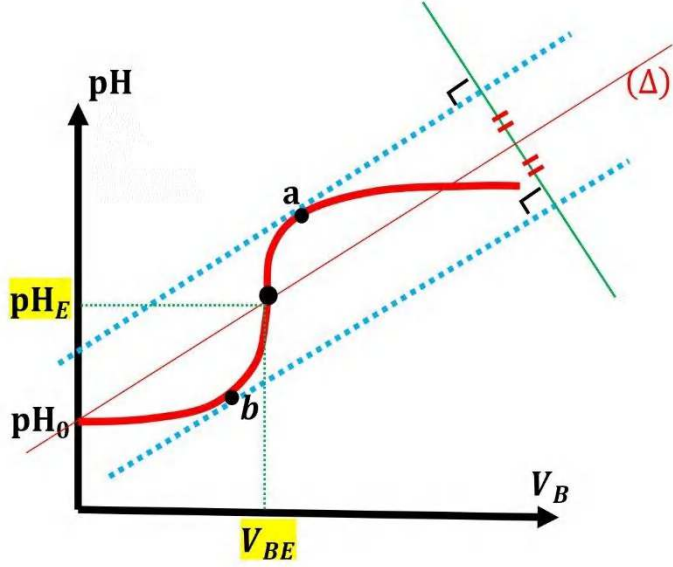
✓ مُنحني المعايرة :

- معايرة حمض قوي بأساس قوي
- معايرة أساس قوي بحمض قوي
- معايرة حمض ضعيف بأساس قوي
- معايرة 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:

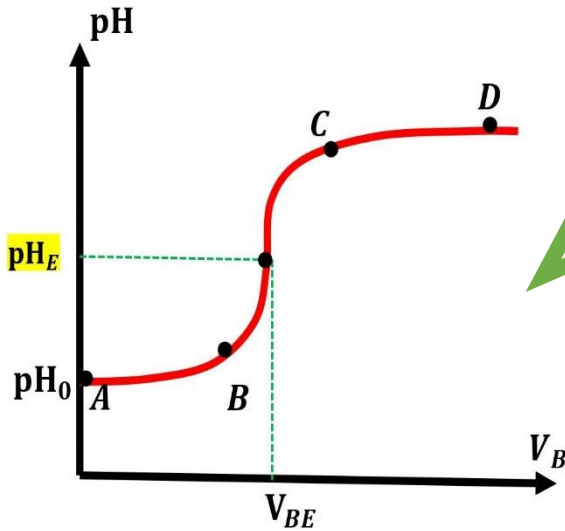
- 1- نقوم برسم المماس عند نقطة الإنعطاف الأولى (a) .
- 2- نقوم برسم المماس الثاني عند نقطة الإنعطاف الثانية (b) بحيث يكون موازي له .
- 3- نقوم برسم المستقيم المُعَامَد لهما في أي نقطة .
- 4- نعين مُنْتَصَف القطعة المُستقيمة (المحصورة بين المماسين) كما في الشكل .
- 5- نرسم المستقيم (Δ) الموازي للمماسين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



✓ الطرق الأخرى لتحديد نقطة التكافؤ :

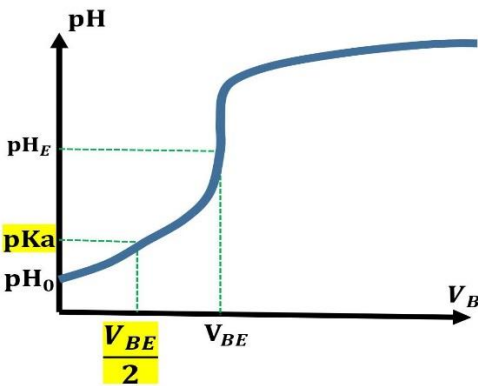
● طريقة المشتقة	● إنطلاقاً من منحنى الناقلية	● طريقة الدائرتين
● طريقة المشتقة نستخرجها رياضياً وعبوبها أننا نتحصل على V_E فقط ولا نعين pH_E . (نقوم بالإسقاط على محور الفواصل من أعلى نقطة الذروة) في المنحنى $\frac{dpH}{dt}$.	● من المنحنى المدروس في السنة الثانية : $\sigma = f(t)$ أو $G = f(t)$ بواسطة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

✓ المراحل في عملية المعايرة (أساس / حمض) :



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

✓ كيف نستخرج الـ pKa بيانيا :



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

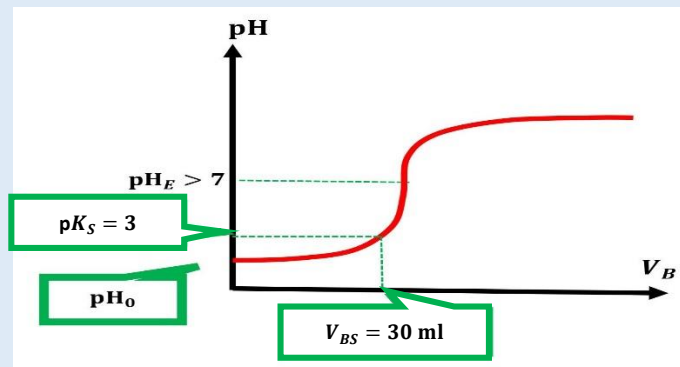
☒ حساب الـ pKa يُمكننا من إستنتاج الـ K_a , k ,

ملاحظة :

- الـ pKa المستخرجة بيانيا تُخص الحمض الضعيف (في حالة معايرة حمض ضعيف بأساس قوي)
- الـ pKa المستخرجة بيانيا تُخص الأساس الضعيف (في حالة معايرة أساس ضعيف بحمض قوي)
- لكن حالة معايرة 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 :

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

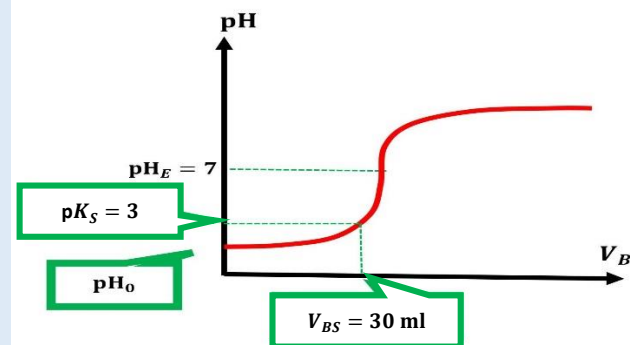
① القيمة pH_0 هي قيمة الـ pH للحمض قبل المعايرة .
 ● بما أن الحمض ضعيف معناه أنه تفكك جزئياً أي :
 $[H_3O^+] \neq c_A$
 (حيث c_A هو تركيز الحمض CH_3COOH ككل)

② حساب التراكيز للأفراد 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 متواجدتين 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 كلي 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 للأفراد 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°)

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-pH}} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} mol/l$$

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

$$[Na^+] = \frac{c_B \times V_{BS}}{V_A + V_{BS}}$$

$$[Cl^-] = \frac{c_A \times V_A}{V_A + V_{BS}}$$

◀ 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 :

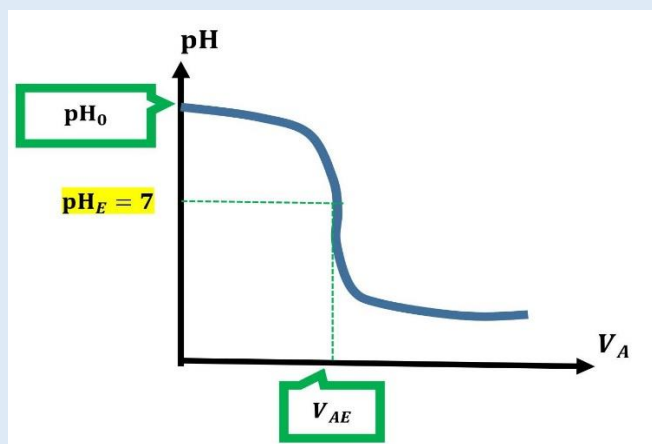
$$x_{max} = C_B V_B \quad (V_{BS} = V_B)$$

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 :

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

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

13-العلاقات الواردة والمتكررة في البكالوريات:

◀ 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	التقدم	كمية المادة بالمول			
الابتدائية	$x = 0$	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
◀ من جدول التقدم كما سبق تفصيله (الصفحة 5+6) : $\begin{cases} [H_3O^{+}] = [A^{-}] \\ [AH] = C - [H_3O^{+}] \end{cases}$ - كذا لك : $K_a = \frac{[H_3O^{+}]_f [A^{-}]_f}{[AH]_f} = \frac{[H_3O^{+}]_f [H_3O^{+}]_f}{C - [H_3O^{+}]_f}$ • وفي حالة الحمض لدينا : $\tau_f = \frac{[H_3O^{+}]}{c}$ أي $[H_3O^{+}]_f = \tau_f \cdot c$ • نعوض قيمة $[H_3O^{+}]$ في K_a وبالتبسيط : $K_a = \frac{\tau_f^2 \cdot c}{1 - \tau_f} \dots\dots\dots (1)$	① (علوم تجريبية 2009) - حالة ذوبان حمض ضعيف في الماء , تركيزه c :
- مبرهنة في العلاقة (1) $Q_{r(\epsilon q)} = \frac{[H_3O^{+}]_f^2}{c_0 - [H_3O^{+}]_f} \dots\dots\dots (2)$	② (تقني 2011) - حالة ذوبان حمض ضعيف في الماء , تركيزه c_0 :
- نعتمد على العلاقة ② ونقوم بتعويض مباشر من جدول التقدم . $Q_{r(\epsilon q)} = \frac{x_{max} \cdot \tau_f^2}{V_0(1 - \tau_f)} \dots\dots\dots (3)$	③ (تقني 2012) - حالة ذوبان حمض ضعيف في الماء , تركيزه c_0 :
من علاقة ثابت الحموضة : $K_a = \frac{[H_3O^{+}]_{\epsilon q} \cdot [A^{-}]_{\epsilon q}}{[AH]_{\epsilon q}}$ ندخل الـ $\log$ على الطرفين $pK_a = -\log\left(\frac{[H_3O^{+}]_{\epsilon q} \cdot [A^{-}]_{\epsilon q}}{[AH]_{\epsilon q}}\right)$ $pK_a = -\log[H_3O^{+}]_{\epsilon q} - \log\frac{[A^{-}]_{\epsilon q}}{[AH]_{\epsilon q}} /$ $pH = pK_a + \log\frac{[A^{-}]_{\epsilon q}}{[AH]_{\epsilon q}} \dots\dots\dots (4)$	④ (تقني 2013) - علاقة أندرسون المهمة . حيث : $pH = -\log[H_3O^{+}]$

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.

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

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 التقدم :
 $\log [A^-]_{\acute{e}q} = \log [H_3O^+]_{\acute{e}q}$ معناها :
ونعوض فقط ونبسط نجد :

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

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 :

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

⑨ (تقني 2013)

◀ في بعض حالات المعايرة فقط (ويشتراط أن المزيج الإبتدائي للمتفاعلات له نفس كمية المادة $n_0 = n_0$)

◀ من جدول التقدم 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

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

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

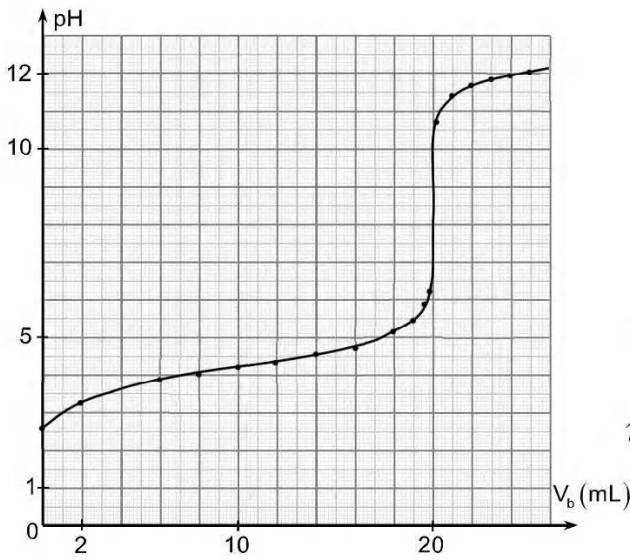
◀ بالضرب الطرفين في الوسطين والتبسيط : $\frac{x_f}{n_0} = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$ والقيمة النظرية : $n_0 - x_{max} = 0$ معناه $n_0 = x_{max}$

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

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:



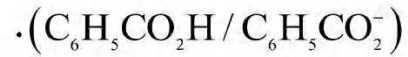
الشكل - 6

1- اكتب معادلة تفاعل المعايرة الحادث.

2- حدّد بيانيا إحداثيي نقطة التكافؤ E .

3- احسب التركيز المولي C_a للحمض.

4- عيّّن بيانيا قيمة pK_a للثنائية:



5- احسب تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة في

المحلول عند سكب 14 mL من المحلول

الأساسي ثم أوجد قيمة نسبة التقدم النهائي τ_f

للتفاعل. ما ذا تستنتج؟

علما أن المعايرة تمت عند الدرجة 25°C .

تابع الإجابة النموذجية المادة : علوم فيزيائية الشعبة: علوم تجريبية

العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الأول)																												
المجموع	مجزأة																													
4,0		التمرين التجريبي: (04 نقاط)																												
	0,50	1- معادلة تفاعل المعايرة $C_6H_5CO_2H(aq) + HO^-(aq) = C_6H_5CO_2^-(aq) + H_2O(l)$																												
	0,50	2- نقطة التكافؤ: بطريقة المماسات نجد: $E(V_{bE} = 20mL ; pH_E \approx 8,4)$																												
	0,50	3- عند التكافؤ: $C_a V_a = C_b V_{bE}$ و منه: $C_a = 10^{-1} mol.L^{-1}$ و منه: $C_a = C_b \cdot \frac{V_{bE}}{V_a}$																												
	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: $pH = 4,5$																												
	0,25	<table><tr><th colspan="2">المعادلة</th><th colspan="4">$C_6H_5CO_2H(aq) + HO^-(aq) = C_6H_5CO_2^-(aq) + H_2O(l)$</th></tr><tr><th>التقدم</th><th>ح ج</th><th colspan="4">كمية المادة بوحدة (mol)</th></tr><tr><td>0</td><td>ح إ</td><td>$C_a V_a$</td><td>$C_b V_b$</td><td>0</td><td rowspan="3">بوفرة</td></tr><tr><td>x</td><td>ح إ</td><td>$C_a V_a - x$</td><td>$C_b V_b - x$</td><td>x</td></tr><tr><td>x_f</td><td>ح ن</td><td>$C_a V_a - x_f$</td><td>$C_b V_b - x_f$</td><td>x_f</td></tr></table>	المعادلة		$C_6H_5CO_2H(aq) + HO^-(aq) = C_6H_5CO_2^-(aq) + H_2O(l)$				التقدم	ح ج	كمية المادة بوحدة (mol)				0	ح إ	$C_a V_a$	$C_b V_b$	0	بوفرة	x	ح إ	$C_a V_a - x$	$C_b V_b - x$	x	x_f	ح ن	$C_a V_a - x_f$	$C_b V_b - x_f$	x_f
	المعادلة		$C_6H_5CO_2H(aq) + HO^-(aq) = C_6H_5CO_2^-(aq) + H_2O(l)$																											
	التقدم	ح ج	كمية المادة بوحدة (mol)																											
	0	ح إ	$C_a V_a$	$C_b V_b$	0	بوفرة																								
	x	ح إ	$C_a V_a - x$	$C_b V_b - x$	x																									
	x_f	ح ن	$C_a V_a - x_f$	$C_b V_b - x_f$	x_f																									
	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	$[Na^+] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} = 4.11 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$																													
0,25	- نسبة التقدم النهائي: HO^- هي المتفاعل المحد ومنه: $x_{max} = C_b V_b = 10^{-1} \cdot 14 \cdot 10^{-3} = 14 \cdot 10^{-4} mol \Leftarrow C_b V_b - x_{max} = 0$																													
0,25	وبالتالي: $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{1,4 \cdot 10^{-3} mol}{14 \cdot 10^{-4} mol} = 1$ ← التفاعل تام																													