1- مفاهيم أولية :

- الحمض : هو كُل فرد كيميائي قادر على فقدان H^+ خلال تفاعل كيميائي
- الأساس : هو كُل فرد كيميائي قادر على إكتساب(تثبيت) H^+ خلال تفاعل كيميائي

● الثنائية (أساس /حمض) : (Acide / Base)

- الحمض (أو الحمض المرافق) يكون دائما فى الجهة اليُسرى
- الأساس (أو الأساس المرافق) يكون دائما فى الجهة اليُمنى

2- بعض الأحماض والأسس الشهيرة والثنائية الموافقة :

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

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

❖ لا يُمكننا تحديد طبيعة الماء فهو مُتذبذب , إلا عندما يتفاعل , الماء نعتبرُهُ حمض عندما يُمزج (يتفاعل) مع أساس (والعكس) :

	حسب المُعادلة النصفية	الثنائيتين الداخلتين في التفاعل
● يسلك الماء سلوكـ الحمض فهو يفقد بروتون هيدروجيني H^+	$H_2O_{(l)} = OH^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$	(H_2O/OH^-)
● يسلك الماء سلوكـ الأساس فهو يكتسب (يُثبت) بروتون هيدروجيني H^+	$H_2O_{(l)} + H^+_{(aq)} = H_3O^+_{(aq)}$	(H_3O^+/H_2O)

الأستاذ : قطار أحمد يسين

❖ نفس الشيء بالنسبة لشاردة البيكاربونات HCO_3^- , فهي كذالك مُتذبذبة تسلك السلوكين :

	حسب المُعادلة النصفية	الثنائيتين الداخلتين في التفاعل
● HCO_3^- تسلك سلوك الحمض	$HCO_{3\,(aq)}^- = CO_{3\,,aq)}^{2-} + H^+_{(aq)}$	(HCO_3^- / CO_3^-))
● HCO_3^- تسلك سلوك الأساس	$HCO_{3\,(aq)}^- + H^+_{(aq)} = H_2CO_{3\,,aq)}$	(H_2CO_3/HCO_3^-)

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

① نُحدد من هو الحمض و من هو الأساس(على الأقل تحديد أحدهم)
② كتابة المعادلتين النصفيتين وبهذا الشكل :
● حمض = الأساس المرافق + H^+
● الأساس + H^+ = الحمض المرافق
③ إحترام قاعدتي حفظ العنصر والشحنة

✓ أمثلة تطبيقية : أكتب المعادلتان النصفيتان ثم المعادلة الكلية لتفاعل الحمض مع الأســـــــــــــــاس (المفترضة نظريا) محددا الثنائية (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 أنهُ حمض معناها الماء سيسلُك سلوك الأساس :

HCl الحمض	$HCl = H^+ + Cl^-$	الثنائية	(HCl/Cl^-)
الماء كأساس	$H_2O + H^+ = H_3O^+$	الثنائية	(H_3O^+/H_2O)

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

● وبما أن HCl حمض قوي أي ينحل كليا 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 أنهُ حمض (حمض كربوكسيلي) , معناها الماء سيسلُك سلوك الأساس:

CH_3COOH الحمض	$CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$	الثنائية	$(CH_3COOH/\ CH_3COO^-)$
H_2O الأساس	$H_2O + H^+ = H_3O^+$	الثنائية	$(H_3O^+/H_2O\ )$

● بالجمع بين المعادلتين طرف بطرف : $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

● 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 نكتبُهُ بالشكل $(H_3O^+ + Cl^-)$ كما سبق ذكرهُ , ونقول تفاعل $(H_3O^+ + Cl^-)$ مع NH_3 فيكون التفاعل الإجمالي بالشكل :

$$\begin{cases}(H_3O^+/H_2O) & \text{الثنائية} & H_3O^+ = H^+ + H_2O \\ (NH_4^+/NH_3) & \text{الثنائية} & NH_3 + H^+ = NH_4^+ \end{cases}\Bigg| \begin{matrix}(H_3O^+ + Cl^-)\text{الحمض} \\ NH_3 \text{ الأساس}\end{matrix}$$

$$NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)} = NH_4^+{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

حيث (الشاردة المتفرجة Cl^- نحذفُها 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 .

$$\begin{cases}(CH_3COOH/\ CH_3COO^-) & \text{الثنائية} & CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+ \\ (NH_4^+/NH_3\ ) & \text{الثنائية} & NH_3 + H^+ = NH_4^+ \end{cases}\Bigg| \begin{matrix}CH_3COOH \text{ الحمض} \\ NH_3 \text{ الأساس}\end{matrix}$$

✓ بالجمع بين المعادلتين طرف بطرف : $CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} = CH_3COO^-{}_{(aq)} + NH_4^+{}_{(aq)}$

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

- فنقول في المثال ③ أنهُ تفـــــاعل $(H_3O^+ + Cl^-)$ مع NH_3 كتبنا : $NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)} = NH_4^+{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

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

● الحمـــــض القـــــوي $HCl(H_3O^+ + Cl^-)$ في معادلـــــــــــــــة تفاعله مع الأســـــــــــــــاس نكتبُهُ H_3O^+
السبب ← لأن تفكُكـــهُ كُلي , النوع الموجـــود والغالب في المحلول الحامضي هو H_3O^+ (HCl كُلها تفككت)

●الحمـــــــــــــض الضعيف CH_3COOH $(CH_3COO^- + H^+)$ في معادلـــــــــــــــة تفاعله مع الأساس نكتُبُهُ CH_3COOH
السبب ← لأن تفكُكهُ جُزئي , النوع الموجود والغالب في المحلول الحامضي هو CH_3COOH

(CH_3COO^-, H^+ نسبتُهم 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 لهُ بـــ K_e حيث K للمعادلة أعلاه :

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

- وُجد أنهُ 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 الشيئ بالنسبة : K_a , $[H_3O^+]$ ..... $\left\{\begin{array}{l|l} k_e = 10^{-pk_e} & pk_e = -\log\ k_e \\ K_a = 10^{-pK_a} & pK_a = -\log\ k_a \\ [H_3O^+] = 10^{-pH} & pH = -\log\ [H_3O^+] \end{array}\right\}$ (وهذا من أجل المحاليل المُمددة : $[H_3O^+] \leq 0{,}05$)

◄ حيث كـــترميز فقط : $[H_3O^+]$ p تُصبح pH وهي تمثل الأس الهيدروجيني أو درجة الحموضة .

حيث p حرف صغير و H حرف كبير .

5- التقدم النهائي τ_f : يُعطى بالعلاقة التالية :

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

◄ 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 (تركيزُهُ C) مع الماء

$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
كميـــــة المـــــادة بالمـــــول			
CV	بزيادة	0	0
$CV - x$	بزيادة	x	x
$CV - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

✓ نظريا الماء بزيادة معناه CH_3COOH هو المُحد :

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

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

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

● معناه : $[H_3O^+]_f V = x_f$

✓ إذن :

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

■ تفاعل NH_3 (تركيزُهُ C) مع في الماء

$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = NH^+_{4\ (aq)} + OH^-_{(aq)}$				
x	كميـــــة المـــــادة بالمـــــول			
$x = 0$	CV	بزيادة	0	0
$x(t)$	$CV - x$	بزيادة	x	x
x_f	$CV - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

✓ نظريا الماء بزيادة معناه NH_3 هو المُحد :

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

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

● معناه : $[OH^-]_f V = x_f$

✓ إذن :

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

● حسب الجداء الشاردي للماء :

► $[H_3O^+]\ .[OH^-] = Ke = 10^{-pKe}$

► $[OH^-] = \frac{10^{-pKe}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-pKe}}{10^{-pH}} = 10^{pH-pKe}$

● وعند درجة حرارة 25° : $(pKe = 14)$

► $[OH^-] = 10^{pH-14}$

◄إذن :
- إذا كـــــــــان $\tau_f = 1$ ← الحمـــض أو الأساس قوي و التفاعل تـــــام
- 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 الشيىء)

● ملاحظة مُهمة 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 الشيىء لأن التفاعل يبلغ قيمتهُ النهائية عند التوازن أي في الترميز $Q_{rf} = Q_{r(éq)}$, مثال المعادلة :

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

● أُصطلح بالنسبة للمواد الصلبة والماء تركيزُهم يساوي 1 .

► $K = \frac{[CH_3COO^-]^1_{éq}.[H_3O^+]^1_{éq}}{[CH_3COOH]^1_{éq}} = \frac{[CH_3COO^-]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}} = \frac{\text{جداء تركيز كُل النواتج أس مُعاملهم الستوكيومتري}}{\text{جُداء تراكيز كُل المُتفاعلات أس مُعاملهم الستوكيومتري}}$

● لا يتعلق ثابت التوازن K بالتراكيز الابتدائية بل بدرجة الحرارة فقط	✓ عند حساب K فإذا كان : ● $K > 10^4$ ← التفاعل تام ← معناه $\tau_f = 1$ ● $K < 10^4$ ← التفاعل غير تام ← معناه $\tau_f < 1$

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

$$Ka = \frac{[H_3O^+]_{éq} \cdot [\text{الأساس}]_{éq}}{[\text{الحمض}]_{éq}}$$

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

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

تفاعل CH_3COOH تركيزُهُ C مع الماء

$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
كميـــــة المـــــادة بالمـــــــول			
CV	بزيادة	0	0
$CV - x$	بزيادة	x	x
$CV - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

كيف نتعامل مع جدول التقدم :

✓ من جدول التقدم و عند اللحظة t_f : $n(H_3O^+)_f = x_f$

◄معناه : $[H_3O^+]_f V = x_f$

تفاعل NH_3 تركيزُهُ مع في الماء

$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$				
x	كميـــــة المـــــادة بالمـــــــول			
$x = 0$	CV	بزيادة	0	0
$x(t)$	$CV - x$	بزيادة	x	x
x_f	$CV - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

توضيح أولي :

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

◄معناه : $[OH^-]_f V = x_f$

✓ من جدول التقدم و عند اللحظة t_f :

◄ $n(CH_3COO^-)_f = x_f$ أي $[CH_3COO^-]_f V = x_f$

لدينا : $x_f = x_f$ معناه : $[CH_3COO^-]_f V = [H_3O^+]_f V$

● ومنه ُ : $[CH_3COO^-]_f = [H_3O^+]_f$

◄ $[CH_3COOH]_f = \frac{CV - x_f}{V}$ أي $[CH_3COOH]_f V = CV - x_f$

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

✓ من جدول التقدم و عند اللحظة t_f :

◄ $n(NH_4^+)_f = x_f$ أي $[NH_4^+]_f V = x_f$

لدينا : $x_f = x_f$ معناه : $[NH_4^+]_f V = [OH^-]_f V$

● ومنه ُ : $[NH_4^+]_f = [OH^-]_f$

◄ $[NH_3]_f = \frac{CV - x_f}{V}$ أي $[NH_3]_f V = CV - x_f$

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

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

● **العلاقة بين ثابت الحموضة وثابت التوازن :**

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

● CH_3COOH هو الحمض

● CH_3COO^- هو الأساس المُرافق

$$Ka = \frac{[H_3O^+]_{éq} \cdot [\text{الأساس}]_{éq}}{[\text{الحمض}]_{éq}} = \frac{[H_3O^+]_{éq} \cdot [CH_3COO^-]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}}$$

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

معناه : $K = Ka$

● دائما نحتاج أن نضرب ونقسم على $[OH^-]_{éq}$ أو نضرب ونقسم على $[H_3O^+]_{éq}$ حسب الإنطلاق , لنستخرج العلاقة بين K و Ka و Ke ... (لأنهُ لو إنطلقنا من K لضربنا وقسمنا على $[H_3O^+]_{éq}$)

● **العلاقة بين ثابت الحموضة وثابت التوازن :**

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = NH_4^+{}_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

● NH_3 هو الأساس

● NH_4^+ هو الحمض المُرافق

$$Ka = \frac{[H_3O^+]_{éq} \cdot [\text{الأساس}]_{éq}}{[\text{الحمض}]_{éq}} = \frac{[H_3O^+]_{éq} \cdot [NH_3]_{éq}}{[NH_4^+]_{éq}}$$

- نضرب ونقسم على $[OH^-]_{éq}$:

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

- بإعادة الترتيب :

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

$$Ke = [H_3O^+]_{éq} \times [OH^-]_{éq}$$

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

$$K = \frac{Ke}{Ka}$$

● ولكن في المعايرة تتغير هذه العلاقة حسب كل تفاعل :

مثلا : معايرة حمض ضعيف CH_3COOH بواسطة أساس قوي مثل الصودا $(Na^+ + OH^-)$: حسب العادلة :

$$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$$

بتتبع نفس الخطوات نجد :

$$K = \frac{Ka}{Ke}$$

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

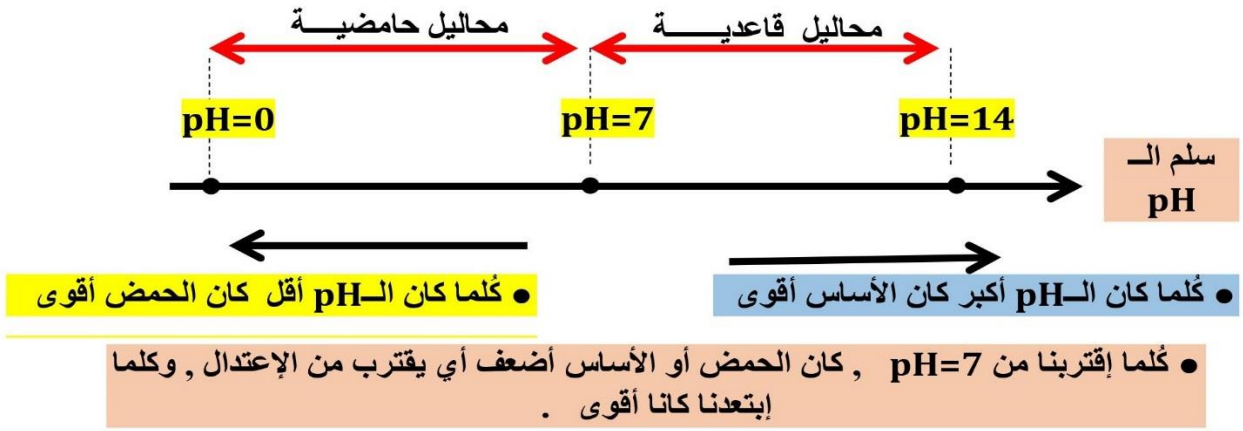
$$pH = pKa + \log\frac{[\text{الأساس}]_{éq}}{[\text{الحمض}]_{éq}} = pKa + \log\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}$$

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 لديهما نفس التركيز $c(HA_1) = c(HA_2)$	● كان الـpH أصغر (أو كان $[H_3O^+]$ أكبر) ● كان τ_f أكبر	● نقارن بينها وشرط أن يكون لديهما نفس التركيز $c(B_1) = c(B_2)$	● كان الـpH 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 للـpH :



● كُلما إقتربنا من pH=7 , كان الحمض أو الأساس أضعف أي يقترب من الإعتدال , وكلما إبتعدنا كانا أقوى .

● وبما أنهُ توجد علاقة عكسية بين الـpH و$[H_3O^+]$ حسب العلاقة $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ (كلما زاد الـpH 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 تفككُهُ في الماء كُلي , ولدى الأحماض الضعيفة كُلما كان التفككـ أكبر معناها ان الحمض (أو الأساس) أقوى , ويكون التفككـ أكبر عندما يكون τ_f أكبر , في الحالتين حمض أو أساس .

● إنطلاقا من علاقة أندرسون : $pH = pKa + \log\frac{[\text{الأساس}]_{éq}}{[\text{الحمض}]_{éq}}$

● من علاقة أندرسون , كلما كان الـ pKa أكبر كان الـpH أكبر (علاقة طردية) ومنهُ كان الحمض أضعف والأساس أقوى .

● وبين Ka والـpKa علاقة عكسية وهي : $K_a = 10^{-pK_a}$ (حسابيا كُلما زاد الـ pKa نقص الـKa) لذالكـ هي العكس (كلما كان الـ Ka أكبر كان الحمض أقوى والأساس أضعف)

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

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

● $pH = pKa + \log \frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}} \Rightarrow pH - pKa = \log \frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}} \Rightarrow 0 = \log \frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}} \Rightarrow log1 = \log \frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}$

$\Rightarrow 1 = \frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}} \Rightarrow [A^-]_{éq} = [HA]_{éq}$

● عندما يكون $[A^-]_{éq}$ (القاعدة) أكبر من $[HA]_{éq}$ (الحمض) معناه أن الصفة الغالبة هي القاعدية (والعكس صحيح)

● عندما تكون الصفة الغالبة هي القاعدية معنـــــــــاه : $[HA]_{éq} < [A^-]_{éq}$, يُصبح لدينا : $\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}} > 1$

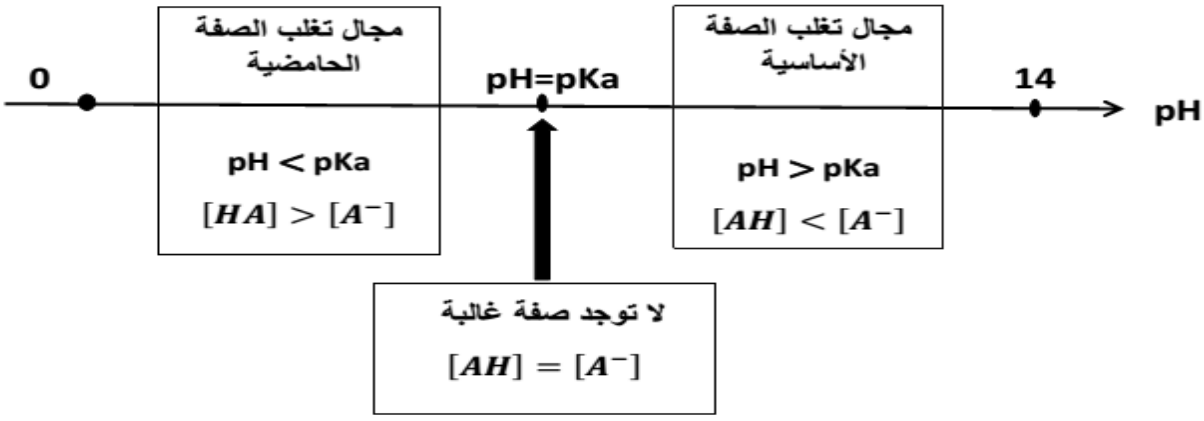
بإدخال الـlog للطرفين : $log \frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}} > \log 1$ أي : $\log \frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}} > 0$

● و من علاقة أندرسون $\left(pH = pKa + \log \frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}\right)$ معناه : $pH = pKa +$ (عدد موجب) , أي أن :

$$pH > pKa$$

● كل هذا تفصيل الهدف منه تذكر القاعدة في حالة نسيانها ولدينا بإختصار :

$$\begin{cases} pH > pKa & \text{الصفة الغالبة هي الأساسية} \\ pH < pKa & \text{الصفة الغالبة هي الحمضية} \\ pH = pKa & \text{لا توجد صفة غالبة} \end{cases}$$



● **ملاحظة 01**: قيم الـــ Ka والـــpKa قيم ثابتة (تتعلق فقط بدرجة الحرارة) , من المهم جدا تذكر(حفظ) قيم الـــpKa الشهيرة عند درجة حرارة 25° :

- حمض الميثانويك ــ $pKa(HCOOH / HCOO^-) = 3,8$
- حمض البنزويك ــ $pKa(C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-) = 4,2$
- حمض الإيثانويك ــ $pKa(CH_3COOH / CH_3COO^-) = 4,8$
- شاردة الأمونيوم $pKa(NH_4^+ / NH_3) = 9,2$
- الجدول موجود في الكتاب المدرسي صفحة **198**

● **الملاحظة 02** :

- **يجب أن لا نُخلط بين المقارنة بين حمضين ضعيفين (أو أساسين ضعيفة)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 :**

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

- **وسبق ذكر في (حالة الأحماض) أنهُ كلما كان الـــ pKa 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 ــ C_6H_5COOH تركيزهُ c و pH = 3,1 حيث أن الـــ pKa للثنائية (أساس/حمض) لهُ : $pKa(C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-) = 4,2$ إذن :**

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

(تمرين مُهم بالحل في الكتاب المدرسي صفحة 215)

10 – مخطط توزيع الصفة الغالبة للثنائية :

● كل حمض لديه أساسهُ المرافق , وكل أساس لديه حمضهُ المرافق , مثلا في حالة حمض الإيثانويك CH_3COOH

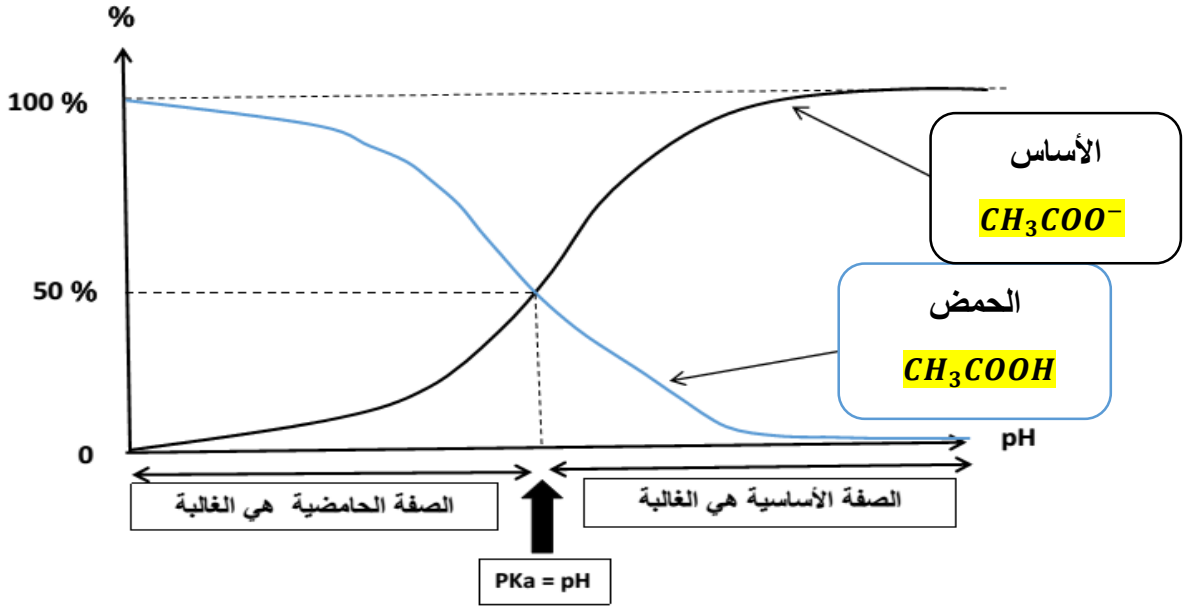
والذي يتميز بالثنائيتين (أساس /حمض) :$(CH_3COOH\ /\ CH_3COO^-)$ مجموع $[CH_3COOH] + [\ CH_3COO^-]$

يُمثل 100% , نسبة الثنائية الحمضية هي $(CH_3COOH\%)$ و تختلف 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 الثنائتين يتناقص (CH_3COOH) وأحدهما يتزايد (CH_3COO^-)

بمرور الزمن , ومن هذا نمثل مُخطط الصفة الغالبة :



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

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

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

■ تُعطى بالعلاقة :

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

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

✓ عند التقاطع : pH = pKa , وهي تُمثل نقطة نصف التكافؤ (أي أن المعايرة بلغت نقطة نصف التكافؤ)

● مثال : التمرين رقم 25 من الكتاب المدرسي صفحة 224

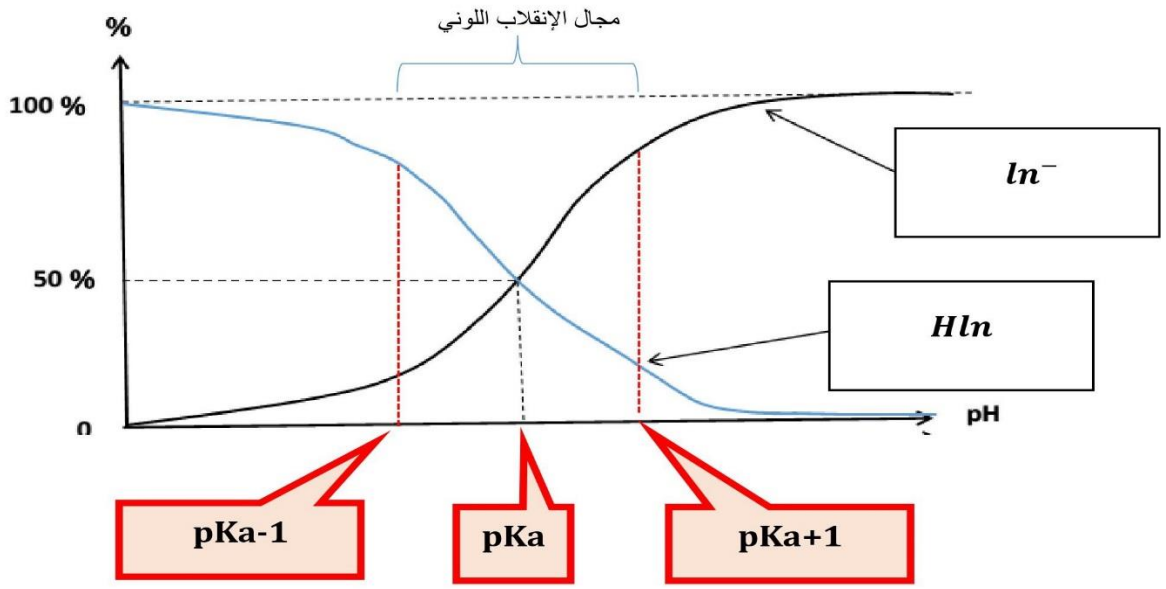
11-الكاشف الملون (*Indicateur*) : الكاشف الملون هو عبارة عن ثنائية (أساس/حمض) نرمز لهُ بـ (Hln/ ln^-)

- **وُجد بالتجريب الكيميائي أن الفرد Hln يتغلب لونيا على ln^- عندما يكون : $[Hln] > 10\,[ln^-]$ معناه :**

$$\frac{[Hln]}{[ln^-]} > 10 \xleftarrow{\text{ندخل log للطرفين}} log\,\frac{[Hln]}{[ln^-]} > log\,10 \Leftarrow log\,\frac{[Hln]}{[ln^-]} > 1$$

- **وحسب أندرسون $\left(pH - pKa = log\,\frac{[Hln]}{[ln^-]}\right)$ يُصبح لدينا : $pH - pKa > 1$ $\Rightarrow$ $pH > 1 + pKa$**

- **وفي العملية العكسية : الفرد ln^- يتغلب على Hln عندما يكون : $[Hln] < 10\,[ln^-]$ وبنفس الطريقة نجد : $pH > 1 - pKa$**

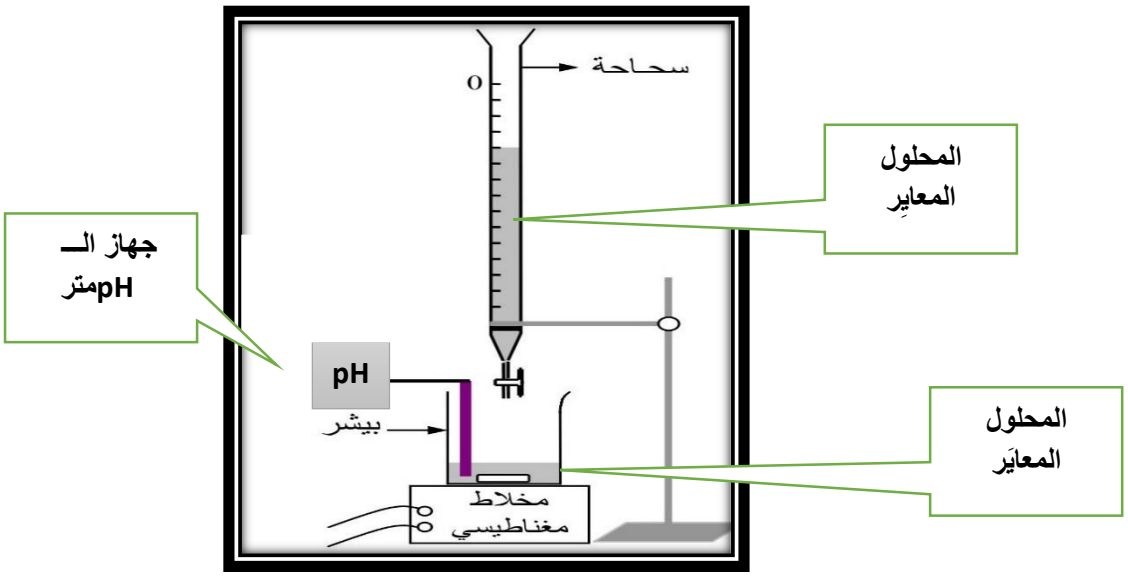


12-المعايرة (أساس / حمض) :

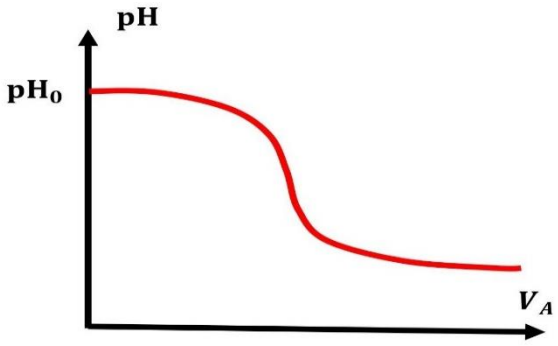
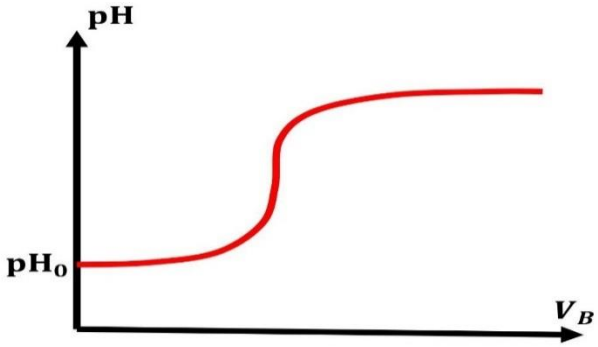
✓ البروتوكول التجريبي :

الهدف : تحديد تركيز مُعين لحمض أو أساس **مجهول**
الأدوات والمواد المستعملة : المحلول المعايِر و المعايَر , سحاحة مُدرجة , بيشر , مخلاط مغناطيسي , قضيب ممغنط , جهاز الـ pH متر , حامل .
الخطوات • نملأ السحاحة المُدرجة بالمحلول الذي نريد أن نُعاير به (المعايِر) , ونضبطها عند الصفر . • نضع في البيشر أسفل السحاحة حجم معلوم للمحلول الذي نريد مُعايرتُهُ (المعايَر) , ذو التركيزُهُ المجهول , ونضع تحت البيشر مخلاط مغناطيسي . • نقوم بغمس جهاز الـ pH متر في البيشر ونشدُهُ 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 $pH = f(V)$.

الرسم التجريبي لعملية المعايرة أساس- حمض :



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

● الأساس في البيشر والحمض في السحاحة المُدرجة	● الحمض في البيشر والأساس في السحاحة المُدرجة
	
pH_0 : هي قيمة الـpH المُقاسة للمحلول الموجود في البشير (الأساس) في اللحظة t=0 , قبل بدأ المُعايرة .	● pH_0 : هي قيمة الـpH المُقاسة للمحلول الموجود في البشير (الحمض) في اللحظة t=0 , قبل بدأ المُعايرة .

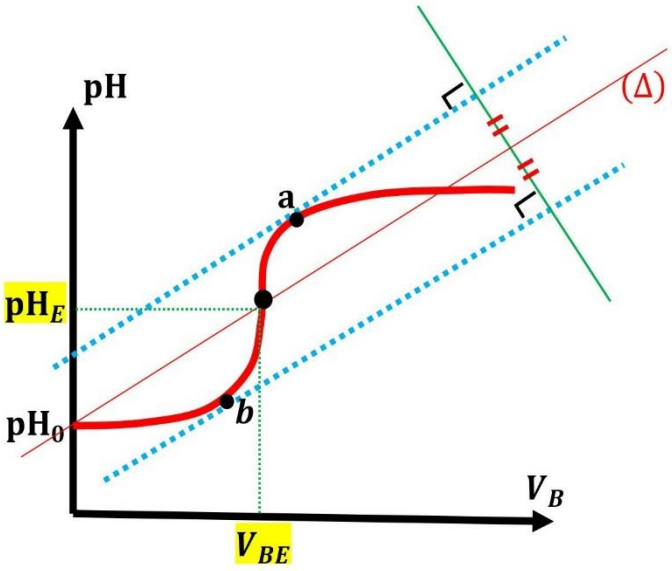
✓ **مُنحنى المعايرة :**

● **الحلات الممكنة :**
- ● 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

✓ **كيف نُحدد القوي والضعيف في المعايرة :**

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

✓ **كيف نُحدد نقطة التكافؤ : توجد عدة طُرق 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 لهُ .

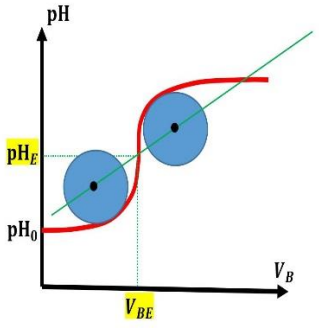
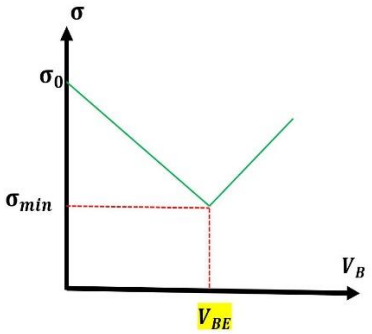
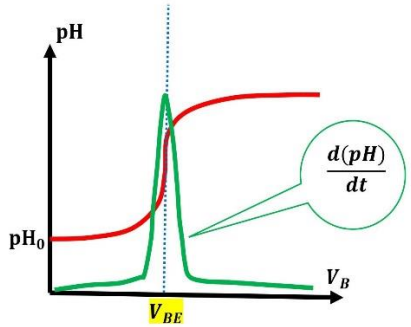
3- نقوم برسم المستقيم المُعامد لهُما في أي نقطة .

4- نعين مُنتصف القطعة المُستقيمـــــة (المحصورة بين المماسين) كما في الشكل .

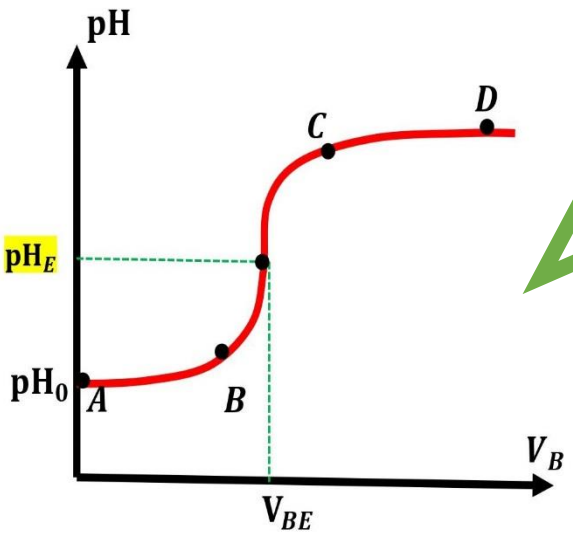
5- نرسم المستقيم (Δ) الموازي للمماسين في منتصف القطعة المستقيمة.

6- التقاطع بين (Δ) والمنحنى يُمثل نقطة التكافؤ .

✓ **الطُرق الأخرى لتحديد نُقطة التكافؤ :**

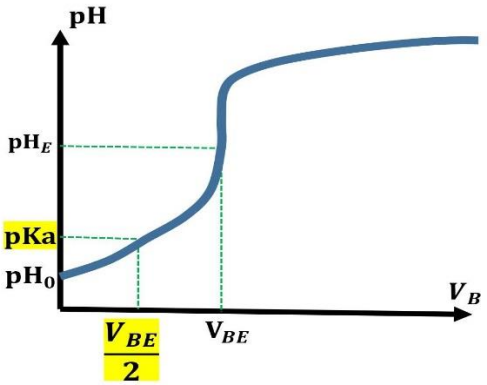
●طريقة الدائرتين	● إنطلاقا من منحنى الناقلية	● طريقة المُشتقة
● كما في الشكل , وهي تُمثل التقاطع بين المستقيم الرابط بين مركزي الدائرتين والمنحنى (الدائرتين نرسمهم داخل الإنحنائين كما في الشكل) 	●من المنحنى المدروس في السنة الثانية : $\sigma = f(t)$ أو $G = f(t)$ بواسطة جهاز قياس الناقلية 	● طريقة المشتقة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

✓ المراحل في عملية المُعايرة (أساس / حمض) :



المرحلة	الشرح
● من النقطة A إلى B	● يزداد الـpH ببطىء ويُقابلهُ سكب حجم كبير لـــ V_B .
● من النقطة B إلى C	● تسمى هذي المرحلة بقفزة الـpH , (نقطة التكافؤ موجودة في هذه المرحلة) , حيث يزيدالـ pH بقوة مع إضافة صغيرة للـــ V_B .
● من النقطة C إلى D	● بعد C يُوافق سكب حجم كبيرة للـــ V_B , زيادة صغيرة للـpH , حتى يُصبح المنحنى خط أفقي .

✓ كيف نستخرج الـpKa بيانيا :



☒ نقوم بإستخراج إحداثيات نقطة التكافؤ (V_{BE} , pH_E) بأحد الطُرق السابقة الذِكر , ثُم نقوم بحساب $\frac{V_{BE}}{2}$ ونقوم بالإسقاط على المُنحنى وقيمة الـــpH الموافقة تُمثل الـpKa

☒ حساب الـــ pKa يُمكِّننا من إستنتاج الـــ Ka , k ....

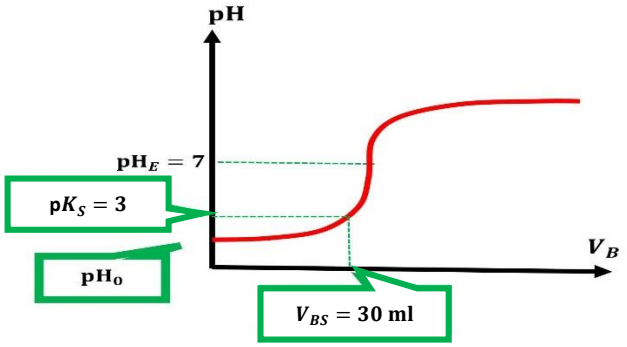
ملاحظة :

- **الـــ pKa المستخرجة بيانيا تخُص الحمض الضعيف (في حالة مُعايرة حمض ضعيف بأساس قوي)**
- **الـــ pKa المستخرجة بيانيا تخُص الأساس الضعيف (في حالة مُعايرة أساس ضعيف بحمض قوي)**
- **لكن حالة مُعايرة حمض قوي بأساس قوي أو العكس فلا وجود للـــ pka (خارج البرنامج)**

● **عند pH=pKa ← [HA] = $[A^-]$** **(الاثبات في الصفحة 08)**

✓ المنحنيات المُمكنة للمعايرة , وكيفية حساب التراكيز :

1 --- مُعايرة حمض قوي بأساس قوي



● **مثال** : نُعاير الحمض القـــوي $(Cl^- + H_3O^+)$ (البيشر) بواســطة محلول قاعدي قوي للصـــــــودا (موجود في السحاحة) $(Na^+ + OH^-)$ حسب المعادلة :

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

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

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

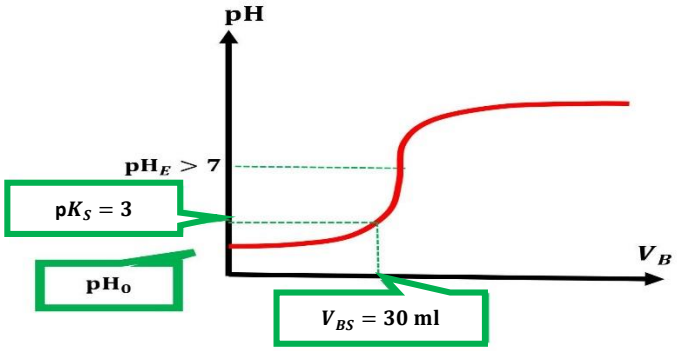
❸ حساب التراكيز للأفرد الموجودة في المزيج (البيشر) عند سكب حجم مـــا :
- مثلا عند سكب الحجم $V_B = 30\ ml$ بالإسقاط نجد pH=3 والتي نسميها النقطة S .
أ- نبدأ دائما بحساب تركيز شاردة الهيدرونيوم حيث :
► $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3} mol/l$

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

جـ - الشوارد المُتفرجة وعلاقتهم ثابتة دوما , في كل الحالات عند النقطة S كمثال (عندما سكبنا 30ml)
◄ الشاردة المُتفرجة المُرافقة للقاعدة: $[Na^+] = \frac{c_B \times V_{BS}}{V_A + V_{BS}}$

◄ الشاردة المُتفرجة المُرافقة للحمض: $[Cl^-] = \frac{c_A \times V_A}{V_A + V_{BS}}$

3--- مُعايرة حمض ضعيف بأساس قوي



● **مثال** : نُعاير الحمض الضعيـــف CH_3COOH (البيشر) بواســطة محلول قاعدي قوي للصـــــــودا (السحاحة) $(Na^+ + OH^-)$ حسب المعادلة :

	$CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$			
التقدم	كميـــــة المـــــادة بالمـــــول			
$x = 0$	C_AV_A	C_BV_B	0	بزيادة
x_f	$C_AV_A - x_f$	$C_BV_B - x_f$	x_f	بزيادة

❶ القيمة pH_0 هي قيمة الــ pH للحمض قبل المعايرة .
● بما أن الحمض ضعيف معناه أنهُ تفككـ جُزئيا أي :
● $[H_3O^+] \neq c_A$
(حيث c_A هو تركيز الحمض CH_3COOH ككُل)

❷ حساب التراكيز للأفرد الموجودة في المزيج (البشير) عند سكب حجم مـــا :
- مثلا عند سكب الحجم $V_B = 30\ ml$ بالإسقاط نجد pH=3

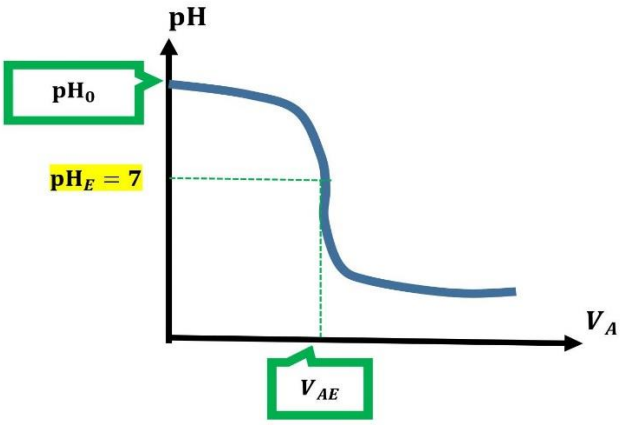
● حتى ولم تظهر شاردة الــ H_3O^+ أو OH^- في المعادلة لكن حسب علاقة الــpH ($[H_3O^+] = 10^{-pH}$) وعلاقة الجداءالشاردي للماء فهاتين الشاردتين دائما مُتواجدتين بنِسب مـــا .

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

الأستاذ : قطار أحمد يسين

◄ التركيز للشاردة المتفرجة المرافقة للأساس هو : تركيز الأساس ضرب الحجم المسكوب عند النقطة S الكُل تقسيم الحجم الكُلي (الحجم المسكوب + الحجم الموجود في البيشر)

2--- مُعايرة أساس قوي بحمض قوي.



◄ كُل شيىء مُطابق تماما في حالة المعاير لحمض قوي بأساس قوي , فقط ملاحظة :

◄ بما أن الأساس قوي معناها ذوبانهُ في الماء كُلي مثال $(Na^+ + OH^-)$ يذوب كليا في الماء أي:

► $c_B = [OH^-] = \frac{10^{-pKe}}{10^{-pH_0}} = \frac{10^{-14}}{10^{-pH_0}} = 10^{-14+pH_0}$

(في درجة حرارة 25 ° مثلا)

◄ لحساب تركيز النوعين CH_3COOH و CH_3COO^- نستعين بجدول التقدم :

◄ من جدول التقدم و عند اللحظة t_f :

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

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

• حيث :

• $V_T = V_A + V_{BS}$

• 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 :

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

►$x_f = C_B V_B - [OH^-]V_T$

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

معناه : $C_B V_B - x_{max} = 0$

◄إذن :

$x_{max} = C_B V_B$

(مع $V_{BS} = V_B$)

4--- مُعايرة أساس ضعيف بحمض قوي

• نفس خصائص معايرة حمض ضعيف بأساس قوي

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

13-العلاقات الواردة والمتكررة في الباكالوريات:

◄كترميز فقط : (نهائي = عند التوازن) (éq = $_f$)

◄ جدول التقدم في حالة تفاعل حمض مع الماء :

		$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
الحالة	التقدم	كميـــــة المـــــادة بالمـــــــول			
الإبتدائية	$x = 0$	CV	بزيادة	0	0
الإنتقالية	$x(t)$	$CV - x$	بزيادة	x	x
النهائية	x_f	$CV - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

العلاقة	الإثبات
①(علوم تجريبية 2009) - حالة ذوبان حمض ضعيف في الماء , تركيزهُ c :	◄ من جدول التقدم كما سبق تفصيلهُ (الصفحة 5+6) : $\begin{Bmatrix} [H_3O^+] = [A^-] \\ [AH] = C - [H_3O^+] \end{Bmatrix}$ - كذالـــــك : ► $Ka = \frac{[H_3O^+]_f\ [A^-]_f}{[AH]_f} = \frac{[H_3O^+]_f\ [H_3O^+]_f}{C - [H_3O^+]_f}$ ● وفي حالة الحمض لدينا : $\tau_f = \frac{[H_3O^+]}{c}$ أي $[H_3O^+]_f = \tau_f . c$ ● نعوض قيمة $[H_3O^+]$ في Ka وبالتبسيط : ①.....$Ka = \frac{\tau_f^2 \cdot c}{1 - \tau_f}$
②(تقني 2011) - حالة ذوبان حمض ضعيف في الماء , تركيزهُ c_0 :	- مبرهنة في العلاقة (1) ②.....$Q_{r(éq)} = \frac{[H_3O^+]^2_f}{c_0 - [H_3O^+]_f}$
③(تقني 2012) - حالة ذوبان حمض ضعيف في الماء , تركيزهُ c_0 :	- نعتمد على العلاقة ② ونقوم بتعويض مباشر من جدول التقدم . ③.....$Q_{r(éq)} = \frac{x_{max} \cdot \tau_f^2}{V_0(1 - \tau_f)}$
④ (تقني 2013) - علاقة أندرسون المهمة . حيث : $pH = -\log[H_3O^+]$	من علاقة ثابت الحموضة : ► $Ka = \frac{[H_3O^+]_{éq} \cdot [A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}$ ندخل الـ log على الطرفين ► $pKa = -\log(\frac{[H_3O^+]_{éq} \cdot [A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}})$ ► $Pka = -\log[H_3O^+]_{éq} - log\frac{[A^-]_{éq}}{[AH]_{éq}}$ / ④..... $pH = pKa + \log\frac{[A^-]_{éq}}{[AH]_{éq}}$

⑤(تقني 2016)

- حالة ذوبان حمض ضعيف في الماء , تركيزهُ c :

◄ لدينا : $\tau_f = \frac{[H_3O^+]}{c}$ أي : $[H_3O^+]_f = \tau_f . c$

- 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 , تركيزهُ 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 $pH = pKa + \log\frac{[A^-]_{éq}}{[AH]_{éq}}$

◄نقوم بتوزيع الـlog , و مـــــن جدول التقـــدم :

$\log [A^-]_{éq} = log[H_3O^+]_{éq}$ معناها : $[A^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq}$

ونعوض فقط ونبسط نجد :

⑦.....$pH = -\frac{1}{2} Log[AH]_{éq} + \frac{1}{2} pKa$

⑧ (تقني 2019)

في المعطيات صرح بإهمال الأساس المرافق للحمـــض $[A^-]$ أمام تركيز الحمض c حيث ($[H_3O^+] = [A^-]$)

◄ حسب علاقة اندرسون : $pH = pKa + \log\frac{[A^-]_{éq}}{[AH]_{éq}}$

◄بتوزيع الـــlog : $pH = pKa + \log[A^-]_{éq} - log[AH]_{éq}$

◄كما سبق ذكرُهُ :

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

◄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 المعايرة فقط (ويُشترط أن المزيج الإبتدائي للمتفاعلات لهُ نفس كمية المادة ($n_0 = n_0$)

◄ من جدول التقدم و بالتعويض في ثابت التوازن للتفاعل المقابل :

$CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + NH_4^+{}_{(aq)}$

التقدم	كميـــــة المـــــادة بالمـــــول			
$x = 0$	n_0	n_0	0	0
x_f	$n_0 - x_f$	$n_0 - x_f$	x_f	x_f

►$K = \frac{[CH_3COO^-]_{éq}[NH_4^+]_{éq}}{[NH_3]_{éq}[CH_3COOH]_{éq}} = \frac{x_f \times x_f}{(n_0 - x_f)\times(n_0 - x_f)}$ ⇦ $K = \frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2}$

◄بوضع الجذر في الطرفين نجد : $\sqrt{K} = \sqrt{\frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2}}$ ⇦ $\sqrt{K} = \frac{x_f}{n_0 - x_f}$

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

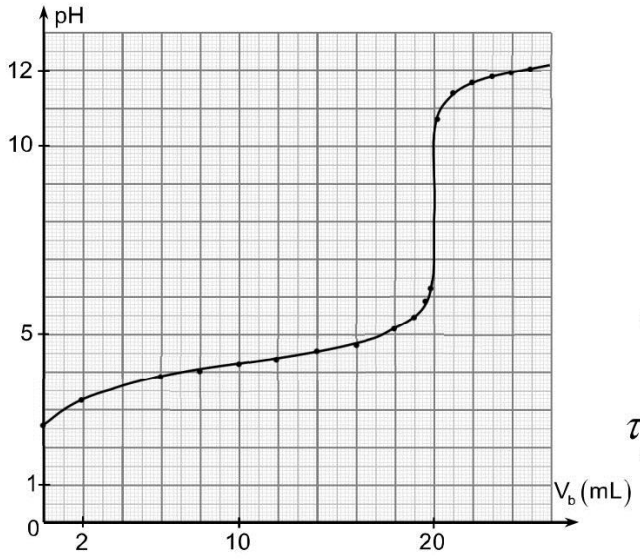
◄ $\frac{x_f}{n_0} = \frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$ ⇦ ⑨.....$\tau_f = \frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$

باكالوريا علوم تجريبية 2015 الموضوع الأول التمرين لتجـــريبي

التمرين التجريبي: (04 نقاط)

نعاير حجما $V_a = 20\ mL$ من محلول مائي لحمض البنزويك $C_6H_5CO_2H$ تركيزه المولي C_a مجهول بمحلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم $\left(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}\right)$ تركيزه المولي $C_b = 10^{-1}\ mol.L^{-1}$.

النتائج المتحصل عليها مكنت من رسم البيان $pH = f\left(V_b\right)$ (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: $\left(C_6H_5CO_2H / C_6H_5CO_2^-\right)$.

5– احسب تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول عند سكب 14mL 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

عناصر الإجابة (الموضوع الأول)	العلامة مجزأة	العلامة المجموع
التمرين التجريبي:(04 نقاط)		
1- معادلة تفاعل المعايرة		
$C_6H_5CO_2H\,(aq)+HO^-\,(aq)=C_6H_5CO_2^-\,(aq)+H_2O\,(\ell)$	0,50	
2- نقطة التكافؤ:		
بطريقة المماسات نجد: $E\,(V_{bE}=20mL\ ;\ pH_E\simeq 8,4)$	0,50	
3- عند التكافؤ: $C_aV_a=C_bV_{bE}$	0,50	
و منه: $C_a=C_b.\frac{V_{bE}}{V_a}$ و منه: $C_a=10^{-1}\ mol.L^{-1}$		
4- عند نقطة نصف التكافؤ $E_{½}$ نجد: $pH=pK_a=4,2$	0,25	
5- – التراكيز : $V_b=14cm^3$ و من البيان نجد: $pH=4,5$	0,25	

المعادلة		$C_6H_5CO_2H\,(aq)+HO^-\,(aq)=C_6H_5CO_2^-\,(aq)+H_2O\,(\ell)$			
ح ج	التقدم	كمية المادة بوحدة (mol)			
ح إ	0	C_aV_a	C_bV_b	0	بوفرة
ح إ	x	C_aV_a -x	C_bV_b -x	x	
ح ن	x_f	C_aV_a -x_f	C_bV_b -x_f	x_f	

0,25 — 0,25 — 4,0

$\left[H_3O^+\right]=10^{-pH}=10^{-4,5}=3.16\times10^{-5}mol.L^{-1}$ — 0,25

$\left[HO^-\right]=10^{pH-14}=10^{4,5-14}=3.16\times10^{-10}mol.L^{-1}$

$\left[HO^-\right]_f\times34\times10^{-3}=C_bV_b-x_f$ — 0,25

فنجد $x_f=1.4\times10^{-3}mol$

$\left[C_6H_5COO^-\right]=\frac{x_f}{V_a+V_b}=4.117\times10^{-2}mol.L^{-1}$ — 0,25

$[C_6H_5COOH]=\frac{C_aV_a-x_f}{V_a+V_b}=1.765\times10^{-2}mol.L^{-1}$ — 0,25

$\left[Na^+\right]=\frac{C_bV_b}{V_a+V_b}\simeq4.11\times10^{-2}mol.L^{-1}$ — 0,25

- نسبة التقدم النهائي:

HO^- هي المتفاعل المحد ومنه:

$x_{max}=C_bV_b=10^{-1}\cdot14\cdot10^{-3}=14\cdot10^{-4}mol\Leftarrow C_bV_b-x_{max}=0$ — 0,25

وبالتالي: $\tau_f=\frac{x_f}{x_{max}}\simeq\frac{1,4\cdot10^{-3}mol}{14\cdot10^{-4}mol}=1$ ← التفاعل تام — 0,25