الوحدة 9: تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن

1/ مفهوم الحمض والأساس

أ- مفهوم الحمض حسب برونشتد:

هو كل فرد كيميائي (جزيئيا كان أم شاردي) قادر على التخلي / فقدان بروتون H^+ خلال تفاعل كيميائي.

وفق المعادلة $HA = H^+ + A^-$

← يتحل الحمض HA في الماء وفق المعادلة:

$$HA + H_2O = H_3O^+ + A^-$$

أ/ الحمض القوي: يتفكك كليا في الماء وفق تفاعل تام ($x_f = x_{max}$)

مثال $HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

ب/ الحمض الضعيف: يتفكك جزئيا في الماء وفق تفاعل غير تام $x_f < x_{max}$

مثال $RCOOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = RCOO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

ب- مفهوم الأساس حسب برونشتد:

هو كل فرد كيميائي (جزيئيا كان أم شارديا) قادر على اكتساب بروتون H^+ أو أكثر خلال تفاعل كيميائي

وفق المعادلة: $B + H^+ = BH^+$

أ/ الأساس القوي: يتفكك كليا في الماء وفق تفاعل تام

مثال: $NaOH_{(aq)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$

ب/ الأساس الضعيف: يتفكك جزئيا في الماء وفق تفاعل غير تام

مثال $NH_{3(g)} + H_2O_{(l)} = NH_{4(aq)} + HO^-_{(aq)}$

← يتحل الأساس B في الماء وفق المعادلة:

$$B + H_2O = HO^- + BH^+$$

ج- المركبات الحمقلية:

- تسلك سلوك حمض عند التفاعل مع أساس
- " " أساس " " " حمض
- تسمى كذلك الأمفوتيرية، المذبذبة.

مثل الماء H_2O

شاردة سالبة من الشكل H_nH^-

د- التنائيات (أساس / حمض)

(أساس المرافق / حمض)

2/ pH المحاليل المائية:

أ- مفهوم الـ pH

من أجل المحاليل الممددة يعرف الـ pH بالعلاقة:

$$\boxed{pH = -\log[H_3O^+]}$$

pH: هي كمون الهيدرونيوم أي مدى تواجد شوارد H_3O^+ في المحلول.

$$\boxed{[H_3O^+] = 10^{-pH}\ mol/l}$$

← العلاقة بين pH و $[H_3O^+]$ عكسية

ب/ قياس الـ pH:

كمية ← ورق الـ pH

كيفية ← كواشف ملونة مثل BBT

كمية ← جهاز pH متر

} أقل دقة

← أكثر دقة.

ج/ الجداء الشاردي للماء في المحاليل المائية:

في الدرجة 25°C:

$$[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7}\ mol/l$$

$$\boxed{K_e = [H_3O^+][HO^-] = 10^{-14}}$$

قيمة هذا الجداء هي نفسها في جميع المحاليل عند نفس درجة ح

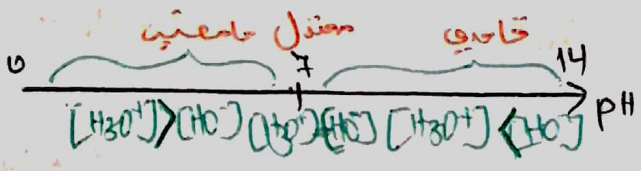
- إذا ازدادت $[H_3O^+]$ في محلول ما، تنقص $[HO^-]$ ليبقى الجداء Ke ثابت في المحلول

إضافة: تتغير Ke بتغير درجة الحرارة كما مبين في الجدول

درجة الحرارة	0	25°C	40°C	60°C	80°C	100°C
Ke	$1,1\times10^{-15}$	10^{-14}	3×10^{-14}	10^{-13}	$2,5\times10^{-13}$	$5,5\times10^{-13}$

$$\boxed{pK_e = -\log K_e} \qquad \boxed{K_e = 10^{-pK_e}}$$

د/ سلم الـ pH: عند 25°C



عند درجة كيفية

حمضية	معتدلة	أساسية
$0 < pH < \frac{1}{2}pK_e$	$pH = \frac{1}{2}pK_e$	$\frac{1}{2}pK_e < pH < pH_e$

برهان العلاقة $pH = \frac{1}{2}pK_e$: في المحلول المعتدل

$$K_e = [H_3O^+][HO^-] = [H_3O^+]^2 \Leftarrow [H_3O^+] = [HO^-]$$

$$-\log K_e = -\log[H_3O^+]^2 \Rightarrow -\log K_e = -2\log[H_3O^+]$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2}pK_e.$$

pKe pH

3/ تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن

1) نسبة تقدم التفاعل النهائية τ_f :

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

- $\tau_f < 1$: $x_f < x_{max}$ ← التفاعل غير تام
- $\tau_f = 1$: $x_f = x_{max}$ ← التفاعل تام

في المحلول الحمضي: $\boxed{\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C_a}}$

في المحلول الأساسي: $\boxed{\tau_f = \frac{[HO^-]_f}{C_b}}$

2) مفهوم التوازن :

عيانيا: ملاحظة عدم تطور الجملة الكيميائية بعد مدة من التفاعل

مجهريا: نقول عن تفاعل أنه متوازن (حالة توازن) إذا بقيت كمية مادة كل من المتفاعلات والنواتج ثابتة غير معدومة وتكون عندها سرعة التفاعل في الاتجاه المباشر مساوية لسرعة التفاعل في الاتجاه المعاكس (تفاعل عكوس)

(كل تفاعل عكوس = تفاعل غير تام = حالة توازن)

$(t_{eq} = t_f \ , \ x_f = x_{eq})$

3) كسر التفاعل

$$\alpha A + \beta B = \gamma C + \lambda D$$

جداء تراكيز النواتج على جداء تراكيز المتفاعلات

$$\boxed{Q_r = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\lambda}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}}$$ Quotient de réaction

- $Q_{rf} = \frac{[C]_f^\alpha \cdot [D]_f^\lambda}{[A]_f^\alpha \cdot [B]_f^\beta} = K$
- $Q_{ri} = 0$

• إذا كان أحد المتفاعلات أو النواتج دائما يأخذ تركيزه 1 mol/l ← ماء H_2O ، غاز ثنائي (O_2 ، H_2) ، مادة صلبة لا تنحل

فائدته: معرفة جهة تطور الجملة.

- $Q_{ri} < Q_{rf}$ ← الجملة تتطور في الاتجاه المباشر
- $Q_{ri} > Q_{rf}$ ← الجملة تتطور في الاتجاه المعاكس
- $Q_{ri} = Q_{rf}$ ← الجملة لا تتطور (حالة التوازن)

4) ثابت التوازن K : نسمي $Q_{rf} = K$

$$\begin{cases} K > 10^4 & \text{التفاعل شبه تام} \\ K < 10^4 & \text{التفاعل غير تام} \end{cases}$$

• لا يمكن مدة يتعلق بدرجة الحرارة فقط ولا يتعلق بالحالة الابتدائية للجملة (التراكيز الابتدائية) عكس τ_f

4/ مميزات الثنائية (حمض / أساس)

1/ ثابت الحموضة للثنائية K_a :

$$\boxed{K_a = [H_3O^+]_f \frac{[\text{الأساس}]_f}{[\text{الحمض}]_f}}$$ ← للثنائية

حالة خاصة ← حالة انحلال حمض في ماء $K_a = Q_{rf} = K$

2/ pK_a

$$\boxed{pK_a = -\log K_a}$$

وضع لتسهيل المقارنة

$$K_a = -\log pK_a$$

فائدة ثابت الحموضة K_a و pK_a مقارنة قوة الحمض الضعيفة والأسس الضعيفة.

- الحمض الأقوى له أكبر K_a وأصغر pK_a
- الأساس الأقوى له أصغر K_a وأكبر pK_a
- أحماض لها نفس التركيز ⇐ الأقوى له pH أقل، $[H_3O^+]$ أكبر، τ_f أكبر.
- أسس لها نفس التركيز ⇐ الأقوى له pH أكبر، $[HO^-]$ أكبر، τ_f أكبر.

الثنائية	اسم الحمض	pK_a
(CH_3COOH/CH_3COO^-)	حمض الإيثانويك	4,8
$(HCOOH/HCOO^-)$	الميثانويك	3,8
$(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-)$	البنزويك	4,2
(NH_4^+/NH_3)	هاردة الأمونيوم	9,2
(H_3O^+/H_2O)	" الهيدرونيوم	0
(H_2O/HO^-)	الماء	14,0

3/ الصفة الغالبة (النوع الغالب) :

أ- طرق تحديد الصفة الغالبة :

1- مقارنة $[\text{أساس}]_f$ و $[\text{حمض}]_f$ للثنائية

- $[\text{حمض}]_f > [\text{أساس}]_f$ ← صفة حمضية غالبة
- $[\text{حمض}]_f = [\text{أساس}]_f$ ← لا توجد صفة غالبة
- $[\text{حمض}]_f < [\text{أساس}]_f$ ← صفة أساسية غالبة

2- مقارنة τ_f و 0,5 (الفكرة: τ_f هي نسبة الشرد الذوبانية)

- $\tau_f < 0,5$ ← صفة حمضية غالبة
- $\tau_f > 0,5$ ← صفة أساسية غالبة.

Scanné avec CamScanner

العلاقة بين pH و الـ pKa : (HA/A^-)

$$K_a = [H_3O^+]_f \cdot \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} \rightarrow \log K_a = \log\left(\frac{[H_3O^+]_f [A^-]_f}{[HA]_f}\right)$$

$$\log K_a = \log [H_3O^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$-\log K_a = -\log [H_3O^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\boxed{pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}}$$

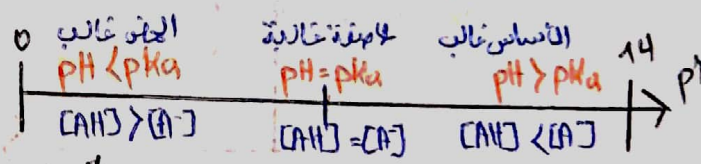
- $pH > pK_a$ ← الأساس غالب
- $pH = pK_a$ ← الصفة غالبة
- $pH < pK_a$ ← الحمض غالب

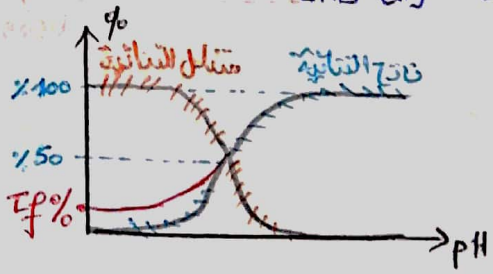
ب/ نسبة الصفة الحمضية ونسبة الصفة الأساسية

$$HA\% = \frac{[HA]_f}{[HA]_f + [A^-]_f} \times 100$$

$$A^-\% = \frac{[A^-]_f}{[HA]_f + [A^-]_f} \times 100$$

جـ- مخطط توزيع الصفة الغالبة.





عند تقاطع المنحنيين
$HA\% = A^-\% = 50\%$
$[HA]_f = [A^-]_f$
$pH = pK_a$

5/ الكواشف الملونة:

الكاشف الملون هو حمض ضعيف لونه عندما تكون الصفة الحمضية غالبة تختلف عن لونه عندما تكون الصفة الأساسية غالبة

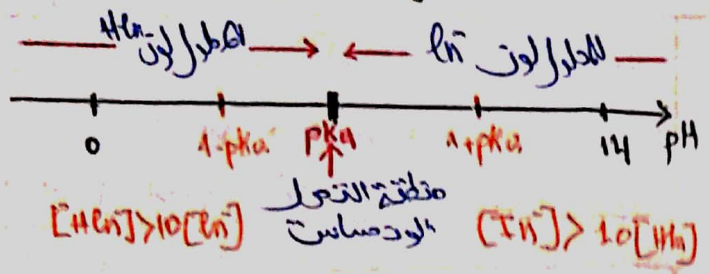
- يتحلل الكاشف الملون HIn في الماء وفق المعادلة:

$$HIn + H_2O = H_3O^+ + In^-$$

$$(HIn / In^-) \quad K_i = \frac{[H_3O^+]_f [In^-]_f}{[HIn]_f}$$

يمكن كتابة:

$$pH = pK_i + \log \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f}$$



← لكل كاشف مجال تغيره اللوني

أزرق البرومو تيمول	6,0-7,6	أصفر ← أخضر ← أزرق
الهيليانتين	3,1-4,4	أحمر ← برتقالي ← أصفر
الفينول فتالين	8,2-10	بنفسجي

6/ تفاعلات المعايرة:

الهدف من المعايرة: إيجاد تركيز مجهول.

مميزات تفاعل المعايرة: تام، سريع، وحيد (انتقائي)

نقطة نصف التكافؤ ونقطة التكافؤ.

← تعريف نقطة التكافؤ: هي النقطة التي يكون عندها التفاعل في الشروط الستوكيومترية (تتفاعل كل كمية مادة المعايير مع كل كمية مادة المعايير) أي

$$C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b$$

- لتعيين نقطة التكافؤ نستعمل طريقة المماسين
- موجودة في الحالات (4) كلها المعايرة.

الإحداثيات: $E(V_E, pH_E)$

← تعريف نقطة نصف التكافؤ: هي النقطة التي عندها تتفاعل نصف كمية المادة الابتدائية للمعايير وتتبقى نصف الكمية الثانية في المحلول على حالها:

$$[HA]_f = [A^-]_f$$

المتفاعل $\frac{[HA]}{2} \rightarrow [A^-]_f$

المتبقي $[AH]_f = [HA]$

- يكون الحجم المضاف من المحلول المعايير مساوي لنصف الحجم اللازم للتكافؤ:

$$V_E' = \frac{V_E}{2}$$

الإحداثيات: $\left(V_E' = \frac{V_E}{2} ; pH = pK_a\right)$

- توجد فقط في حالة المعايير ← ضعيف.

أهمية pH_E:
1. تبيين أن المعايير ضعيف / قوي
   ضعيف ← $pH_E \neq 7$ ، قوي ← $pH_E = 7$
2. لإيجاد الكاشف الملون المناسب
3. طبيعة المحلول عند التكافؤ

أهمية V_E:
1. لحساب C
2. إحداثيات E' نصف التكافؤ

البروتوكول التجريبي لمعايرة pH مترية

الوسائل

- سحاحة مدرجة ، ماصة عيارية ، إجاصة مص
- جهاز الـ pH متر ، بيشر ، مخلاط مغناطيسي
- المحلول المعاير ، المحلول المعاير

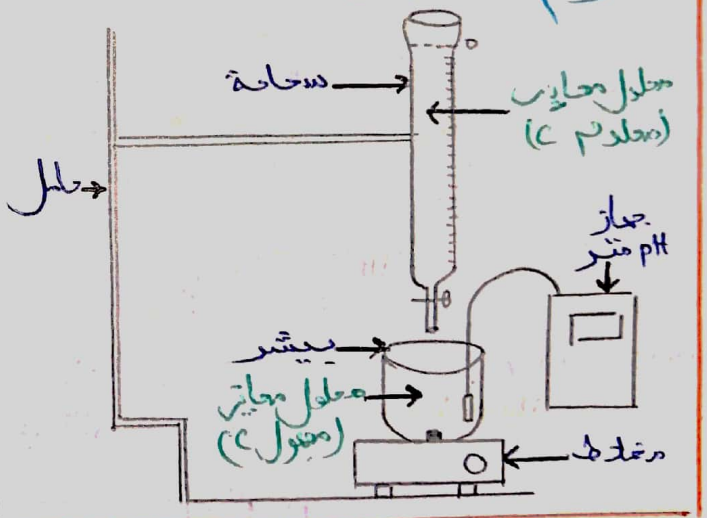
الاحتياطات الأمنية

لبس المئزر
القفازات
النظارات الواقية
} لحماية المجرب

خطوات العمل

1. فك السحاحة بالمحلول المعاير حتى التدريجة 0 مع القراءة الأفقية
2. نأخذ حجما V_0(ml) بواسطة ماصة عيارية سعتها V_0 من المحلول المعاير مزودة بإجاصة مص.
3. نضع الحجم V_0 في بيشر على مخلاط مغناطيسي
4. نغمر مسبار الجهاز شاقوليا بشكل ملائم
5. نسكب تدريجيا حجوم مختلفة من المحلول المعاير و نسجل في كل مرة قيمة pH المزيج من خلال جهاز الـ pH متر.

الرسم التخطيطي



أسئلة نظرية هامة

الهدف من التمديد: تسهيل إيجاد نقطة التكافؤ

لماذا المعاير دوما قوي: لتسهيل إيجاد نقطة التكافؤ

هل يؤثر التمديد على نقطة التكافؤ: لا يؤثر لأنه لا يغير من كمية المادة، و ن E تتعلق بكمية المادة فقط

حالات المعايرة المتقررة pH المترية

1/ معايرة حمض ضعيف بأساس قوي
2/ معايرة أساس ضعيف بحمض قوي
3/ معايرة حمض قوي بأساس قوي
4/ معايرة أساس قوي بحمض قوي

حالات المتفاعل المحد

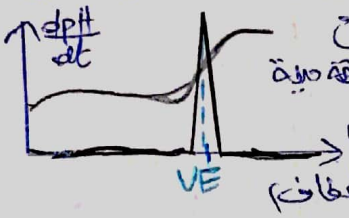
قبل التكافؤ: الموجود بالسحاحة
عند التكافؤ: لا يوجد متفاعل محد
بعد التكافؤ: الموجود في البيشر

برهان طبيعة المحلول

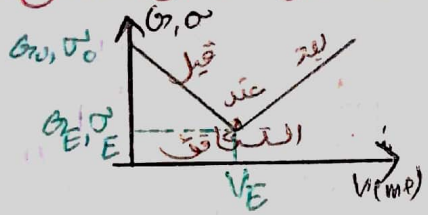
بيانيا ← pHE
← عدد نقط الانعطاف قبل التكافؤ
حسابيا ← φ
← K

فكرة

- يمكن تعيين V_E انطلاقا من منحنى $\frac{dpH}{dt}$ عند التكافؤ
تبلغ $\frac{dpH}{dt}$ قيمة حدية
⇓
تعريف نقطة الانعطاف

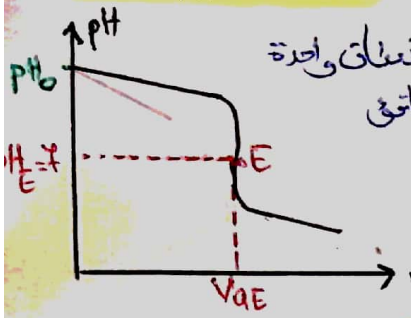


المعايرة عن طريق قياس الناقلية



معايرة حمض قوي بأساس قوي

$H_3O^+ + HO^- = 2H_2O$



حساب C_b: عند نقطة التكافؤ

$C_b = \frac{C_a \cdot V_{aE}}{V_a}$

حساب pH: حالة الأساس قوي

$[HO^-] = C_b = 10^{pH-14}$

قبل التكافؤ

- $pH = -\log[H_3O^+]$
- $pH = -\log\frac{K_e}{[HO^-]} = pK_e + \log[HO^-] = 14 + \log[HO^-]$
- $[HO^-] = \frac{C_b V_b - x}{V_a+V_b}$ ، $x = C_a V_a$ متفاعل محد

$\Rightarrow pH = 14 + \log\left(\frac{C_b V_b - C_A V_A}{V_a+V_b}\right)$

بعد التكافؤ

- $pH = -\log[H_3O^+]$
- $[H_3O^+] = \frac{C_a V_a - x}{V_a+V_b}$ ، $x = C_b V_b$ متفاعل محد
- $[H_3O^+] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a+V_b}$

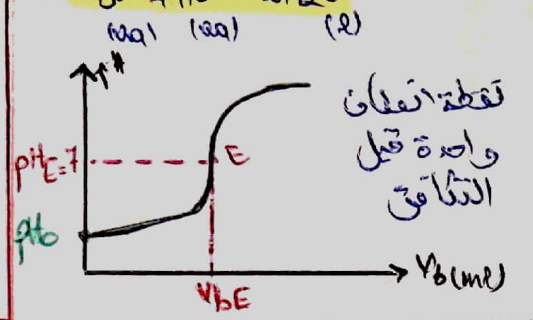
$\Rightarrow pH = -\log\frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a+V_b} = \log\frac{V_a+V_b}{C_a V_a - C_b V_b}$

حساب K

$K = \frac{1}{K_e} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$

معايرة حمض قوي بأساس قوي

$H_3O^+ + HO^- = 2H_2O$ (aq) (aq) (l)



حساب C_a: عند نقطة التكافؤ

$C_a = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a}$

حساب pH: حالة الحمض القوي قبل

$[H_3O^+]_f = C_a = 10^{-pH_0}$

قبل التكافؤ

- $pH = -\log[H_3O^+]$
- $[H_3O^+] = \frac{C_a V_a - x}{V_a+V_b}$ ، $x = C_b V_b$ متفاعل محد
- $[H_3O^+] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a+V_b}$

$pH = \log\frac{V_a+V_b}{C_a V_a - C_b V_b} = -\log\frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a+V_b}$

بعد التكافؤ:

$pH = -\log[H_3O^+] = -\log\left(\frac{K_e}{[HO^-]}\right)$

- $pH = pK_e + \log[HO^-] = 14 + \log[HO^-]$
- $[HO^-] = \frac{C_b V_b - x}{V_a+V_b}$ ، $x = C_a V_a$ متفاعل محد

$pH = 14 + \log\left(\frac{C_b V_b - C_A V_A}{V_a+V_b}\right)$

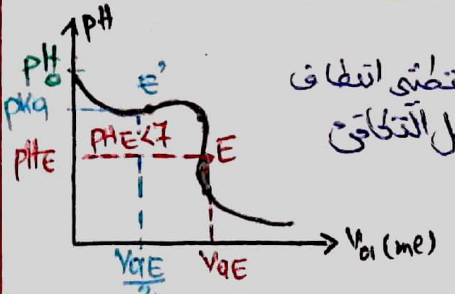
حساب K

$K = \frac{1}{[H_3O^+][HO^-]}$

$K = \frac{1}{K_e} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$

معايرة أساس ضعيف بحمض قوي

$B + H_3O^+ = BH^+ + H_2O$



حساب C_b: عند نقطة التكافؤ

$C_b = \frac{C_a \cdot V_{aE}}{V_b}$

حساب K

$K = \frac{[BH^+]_f}{[B]_f [H_3O^+]_f}$

$K = \frac{1}{K_a} = 10^{pK_a} > 10^4$

حساب τ_f

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

قبل التكافؤ H_3O^+ هو المتفاعل المحد وعليه

- $x_{max} = C_a V_a$
- $n_f(H_3O^+) = C_a V_a - x_f$ ولدينا
- $\Rightarrow x_f = C_a V_a - n_f(H_3O^+)$
- $x_f = C_a V_a - [H_3O^+] V_T$ ، $V_T = V_a + V_b$

$\tau_f = \frac{C_a V_a - [H_3O^+] V_T}{C_a V_a} = 1 - \frac{10^{-pH} V_T}{C_a V_a}$

$0{,}99 = \tau_f = 1 - \frac{10^{-pH}}{C_a}\left(1 + \frac{V_b}{V_a}\right)$

$\frac{[B]_f}{[BH^+]_f} = \frac{C_b V_b - x_f}{x_f} = \frac{C_b V_b}{x_f} - 1 = 10^{pH-pK_a}$ بالعلاقة x_f

حساب pH

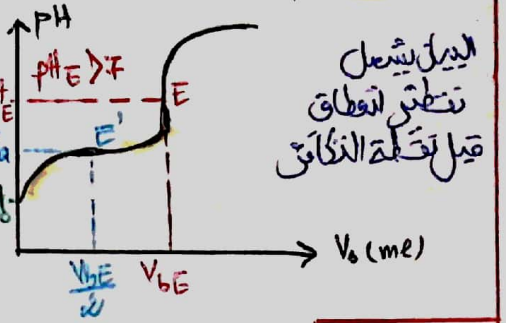
$pH = pK_a + \log\left(\frac{C_b V_b - n}{n}\right)$

$= pK_a + \log\frac{C_A \cdot V_{bE} - C_A V_A}{C_A \cdot V_A}$

$= pK_a + \log\left(\frac{V_{aE} - V_a}{V_a}\right)$

معايرة أساس ضعيف بحمض قوي

$HA + HO^- = A^- + H_2O$



حساب C_A: عند نقطة التكافؤ $n_A = n_B$

$C_A = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_A}$

حساب K

$K = \frac{[A^-]_f}{[HA]_f [HO^-]_f [H_3O^+]_f} K_a K_e$

$K = \frac{K_a}{K_e} = 10^{14-pK_a} > 10^4$

حساب τ_f

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

قبل التكافؤ HO^- هو المتفاعل المحد وعليه

$x_{max} = C_b \cdot V_b$

$n_f(HO^-) = C_b V_b - x_f$ ولدينا

$\Rightarrow x_f = C_b V_b - n_f(HO^-)$ ، $V_T = V_A + V_b$

$x_f = C_b V_b - [HO^-]_f \cdot V_T$

$\tau_f = \frac{C_b V_b - [HO^-]_f \cdot V_T}{C_b V_b} = 1 - \frac{10^{pH-14} \cdot V_T}{C_b V_b}$

$\tau_f = 0{,}99$ تفاعل تحديد تفاعل

$\frac{[A^-]_f}{[HA]_f} = \frac{x_f}{C_A V_A - x_f} = 10^{pH-pK_a}$ بالعلاقة x_f $= \frac{x_f}{C_A V_A} - 1$

حساب pH قبل التكافؤ

$pH = pK_a + \log\frac{C_b V_b}{C_a V_a - C_b V_b}$

$C_b V_{bE} = C_a V_a$

$pH = pK_a + \log\frac{V_b}{V_{bE} - V_b}$

Scanné avec CamScanner

طرق إيجاد تركيز:

$[HO^-]_f$ | $[H_3O^+]_f$

1/ عن طريق قياس الـ pH =

$[HO^-]_f = 10^{pH-pK_e}$ | $[H_3O^+]_f = 10^{-pH}$

2/ عن طريق قياس الناقلية النوعية σ_f

$[HO^-]_f = \frac{\sigma_f}{(\lambda_{BH^+} + \lambda_{HO^-})}$ | $[H_3O^+]_f = \frac{\sigma_f}{(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-})}$

3/ عن طريق قياس الناقلية G_f =

$[HO^-]_f = \frac{G_f}{k(\lambda_{BH^+} + \lambda_{HO^-})}$ | $[H_3O^+]_f = \frac{G_f}{k(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-})}$

برهان علاقة نصف التكافؤ

$pH - pK_A = \log \frac{[A^-]}{[HA]}$

$[A^-] = [HA]$

$\frac{x}{V_a + V_b} = \frac{C_A \cdot V_A - x}{V_a + V_b}$

$\Rightarrow x = C_A \cdot V_A - x$

$\Rightarrow \boxed{2x = C_A \cdot V_A}$

• يمكن أن HO^- يتفاعل مع قبل التكافؤ

$\boxed{x = C_b \cdot V_b}$

• عند تفاعل التكافؤ:

$2C_b V_b = C_A \cdot V_A = C_b \cdot V_{bE}$

$2V_b = V_{bE} \Rightarrow V_b = \frac{V_{bE}}{2}$

Scanné avec CamScanner

برهان جميع حالات الوحدة 04

في حالة الحلال حمض ضعيف تركيزه C_a في الماء: $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

01- برهان العلاقة: $\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C_a}$

البرهان

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]_f . V}{n_a} = \frac{10^{-pH}.V}{C_a.V}$$

$$\boxed{\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C_a}}$$

02- برهان العلاقة: $Ka = \frac{\tau^2_f . C_a}{1-\tau_f}$

البرهان

$$\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C_a} \Rightarrow 10^{-pH} = \tau_f . C_a \quad ...(1)$$

$$Ka = \frac{[A^-]_f . [H_3O^+]_f}{[AH]_f} \quad ..(2)$$

ولدينا: $[A^-]_f = [H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V} = 10^{-pH}$

$$[AH]_f = \frac{C_a V - x_f}{V} = C_a - \frac{x_f}{V} = C_a - 10^{-pH}$$

بتعويض في (2) نجد:

$$Ka = \frac{(10^{-pH}).(10^{-pH})}{C_a - 10^{-pH}} = \frac{(10^{-pH})^2}{C_a - 10^{-pH}} \quad ..(3)$$

بتعويض (1) في (3) نجد:

$$Ka = \frac{(\tau_f . C_a)^2}{C_a - \tau_f . C_a} = \frac{\tau^2_f . C^2_a}{C_a - \tau_f . C_a}$$

$$\boxed{Ka = \frac{\tau^2_f . C_a}{1-\tau_f}}$$

03- برهان العلاقة: $\tau_f = \frac{1}{1+10^{pKa-pH}}$

البرهان

من العلاقة السابقة: $\tau_f = \frac{Ka}{Ka+10^{-pH}}$

ولدينا: $Ka = 10^{-pKa}$ ومنه نجد:

$$\tau_f = \frac{10^{-pKa}}{10^{-pKa} + 10^{-pH}}$$

بالقسمة على 10^{-pKa} نجد أنّ:

$$\tau_f = \frac{1}{1 + \frac{10^{-pH}}{10^{-pKa}}}$$

$$\boxed{\tau_f = \frac{1}{1+10^{pKa-pH}}}$$

04- برهان العلاقة: $\tau_f = \frac{Ka}{Ka+10^{-pH}}$

البرهان

لدينا: $\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C_a} \Rightarrow \tau_f . C_a = 10^{-pH}$ ...(1)

بتعويض (1) في العلاقة السابقة (البرهان 02) نجد أنّ:

$$Ka = \frac{\tau_f . 10^{-pH}}{1-\tau_f}$$

$$Ka(1-\tau_f) = \tau_f . 10^{-pH}$$

$$Ka - Ka.\tau_f = \tau_f . 10^{-pH}$$

$$Ka = Ka.\tau_f + \tau_f . 10^{-pH}$$

$$Ka = \tau_f (Ka + 10^{-pH})$$

$$\boxed{\tau_f = \frac{Ka}{Ka+10^{-pH}}}$$

05- برهان العلاقة: $Q_{rf} = K = Ka = \frac{[H_3O^+]^2_f}{C_a - [H_3O^+]_f}$

البرهان

لدينا:

$$Q_{rf} = K = Ka = \frac{[A^-]_f . [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$$

ولدينا: $[A^-]_f = [H_3O^+]_f$

$$[AH]_f = C_a - [H_3O^+]_f$$

$$\boxed{Q_{rf} = K = Ka = \frac{[H_3O^+]^2_f}{C_a - [H_3O^+]_f}}$$

Scanné avec CamScanner

في حالة التحلل أساس ضعيف تركيزه C_b في الماء: $A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} = AH_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$

11 - برهان العلاقة: $K = \frac{C_b \tau_f^2}{1-\tau_f}$

البرهان

$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[HO^-]_f . V}{n_b} = \frac{10^{pH-14}.V}{C_b.V} = \frac{10^{pH-14}}{C_b}$

$\Rightarrow 10^{pH-14} = \tau_f C_b \; ..(1)$

ولدينا: $[AH]_f = [HO^-]_f = \frac{x_f}{V}$

$[AH]_f = [HO^-]_f = \frac{x_f}{V} = 10^{pH-14}$

$[A^-]_f = C_b - [HO^-]_f = C_b - 10^{pH-14}$

بالتعويض في ثابت التوازن K نجد أن:

$K = \frac{[AH]_f . [HO^-]_f}{[A^-]_f} \Rightarrow K = \frac{(10^{pH-14})^2}{C_b - 10^{pH-14}} ..(2)$

ومنه بتعويض (1) في (2) نجد: $K = \frac{(\tau_f C_b)^2}{C_b - \tau_f C_b}$

$$K = \frac{C_b . \tau_f^2}{1-\tau_f}$$

13 - برهان العلاقة: $\tau_f = \frac{1}{1+Ka.10^{pH}}$ **البرهان**

لدينا: $Ka = \frac{[A^-]_f . [H_3O^+]_f}{[AH]_f} ..(1)$

ولدينا من جهة اخرى: $[AH]_f = [HO^-]_f = 10^{pH-14}$

$[A^-]_f = C_b - [HO^-]_f = C_b - 10^{pH-14}$

$[H_3O^+]_f = 10^{-pH}$

بالتعويض في (1) نجد: $Ka = \frac{(C_b - 10^{pH-14})(10^{-pH})}{10^{pH-14}} ..(2)$

من البرهان (14): $\tau_f = \frac{10^{pH-14}}{C_b} \Rightarrow 10^{pH-14} = \tau_f C_b \; ..(3)$

بتعويض (3) في (2) نجد أن: $Ka = \frac{(C_b - \tau_f C_b)(10^{-pH})}{\tau_f C_b}$

$Ka . \tau_f C_b = (C_b - \tau_f C_b).(10^{-pH})$

$Ka . \tau_f C_b = C_b 10^{-pH} - \tau_f C_b 10^{-pH}$

$\tau_f (Ka + 10^{-pH}) = 10^{-pH}$

بالضرب في 10^{pH} نجد: $\tau_f (Ka . 10^{pH} + 1) = 1$

$$\tau_f = \frac{1}{1 + Ka . 10^{pH}}$$

12 - برهان العلاقة: $Q_{rf} = K = \frac{[HO^-]_f^2}{C_b - [HO^-]_f} = \frac{Ke}{Ka}$

البرهان

لدينا: $Q_{rf} = K = \frac{[AH]_f . [HO^-]_f}{[A^-]_f} ..(1)$

ولدينا: $[AH]_f = [HO^-]_f$

$[A^-]_f = C_b - [HO^-]_f$

ومنه بالتعويض في (1) نجد: $Q_{rf} = K = \frac{[HO^-]_f^2}{C_b - [HO^-]_f}$

ومن جهة أخرى بضرب (1) في $[H_3O^+]_f$ نجد:

$Q_{rf} = K = \frac{[AH]_f . [HO^-]_f [H_3O^+]_f}{[A^-]_f [H_3O^+]_f}$

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

لأن: $ke = [HO^-]_f [H_3O^+]_f \; , \; Ka = \frac{[A^-]_f . [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$

ومنه:

$$Q_{rf} = K = \frac{[HO^-]_f^2}{C_b - [HO^-]_f} = \frac{Ke}{Ka}$$

14 - برهان العلاقة: $\tau_f = \frac{10^{pH-14}}{C_b}$ **البرهان**

لدينا: $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} ..(1)$

$[HO^-]_f . [H_3O^+]_f = Ke \Rightarrow [HO^-]_f = \frac{Ke}{[H_3O^+]_f}$

$[HO^-]_f = \frac{10^{-14}}{10^{-pH}} \Rightarrow [HO^-]_f = 10^{pH-14}$

ولدينا من جهة اخرى:

$x_f = n_f(HO^-) = [HO^-]_f . V = 10^{pH-14}.V$

$x_{max} = n_b(A^-) = C_b . V$

(لأن الأساس هو المتفاعل المحد فالماء بوفرة)

ومن بالتعويض في (1) نجد أن: $\tau_f = \frac{10^{pH-14}.V}{C_b.V}$

$$\tau_f = \frac{10^{pH-14}}{C_b}$$

06 - برهان العلاقة: $\frac{[AH]_f}{[A^-]_f} = C_a . 10^{-pH} - 1$

البرهان

لدينا: $Ka = \frac{[A^-]_f . [H_3O^+]_f}{[AH]_f} \Rightarrow \frac{Ka}{[H_3O^+]_f} = \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$

ولدينا: $[A^-]_f = [H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V} = 10^{-pH}$

$[AH]_f = \frac{C_a V - x_f}{V} = C_a - \frac{x_f}{V} == C_a - 10^{-pH}$

ومنه: $\frac{Ka}{[H_3O^+]_f} = \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} = \frac{10^{-pH}}{C_a - 10^{-pH}}$

بضرب البسط والمقام في 10^{pH} نجد أن:

$\frac{[A^-]_f}{[AH]_f} = \frac{10^{-pH}}{C_a - 10^{-pH}} . \frac{10^{pH}}{10^{pH}} = \frac{1}{C_a . 10^{pH} - 1}$

$$\frac{[AH]_f}{[A^-]_f} = C_a . 10^{-pH} - 1$$

08 - برهان العلاقة: $pH = pKa + log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$

البرهان

لدينا: $Ka = \frac{[A^-]_f . [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$

ومنه: $\frac{Ka}{[H_3O^+]_f} = \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$

$log \frac{Ka}{[H_3O^+]_f} = log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$

$log Ka - log[H_3O^+]_f = log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$

$-pKa + pH = log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$

$$pH = pKa + log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$$

10 - برهان العلاقة: $Q_{rf} = K = Ka = \frac{x_{max} \tau_f^2}{V(1-\tau_f)}$

البرهان

لدينا: $C_a V = x_{max} \; ..(1)$

(الماء بزيادة إذا الحمض هو المتفاعل المحد)

بتعويض (1) في العلاقة السابقة (البرهان 09) نجد أن:

$Q_{rf} = K = Ka = \frac{x_f^2}{V.(x_{max} - x_f)} ..(2)$

07 - برهان العلاقة: $Q_{rf} = \frac{10^{-2pH}}{C_a - 10^{-pH}}$

البرهان

لدينا: $Q_{rf} = K = Ka = \frac{[A^-]_f . [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$

ولدينا: $[A^-]_f = [H_3O^+]_f = 10^{-pH}$

$[AH]_f = C_a - [H_3O^+]_f = C_a - 10^{-pH}$

بالتعويض في عبارة Q_{rf} نجد أن:

$Q_{rf} = K = Ka = \frac{(10^{-pH}).(10^{-pH})}{C_a - 10^{-pH}}$

$Q_{rf} = K = Ka = \frac{(10^{-pH})^2}{C_a - 10^{-pH}}$

$$Q_{rf} = K = Ka = \frac{10^{-2pH}}{C_a - 10^{-pH}}$$

09 - برهان العلاقة: $Q_{rf} = K = Ka = \frac{x_f^2}{V(C_a V - x_f)}$

البرهان

لدينا: $Q_{rf} = K = Ka = \frac{[A^-]_f . [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$

ولدينا: $[A^-]_f = [H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V}$

$[AH]_f = \frac{C_a V - x_f}{V}$

بالتعويض في عبارة Q_{rf} نجد أن:

$Q_{rf} = K = Ka = \frac{\left(\frac{x_f}{V}\right).\left(\frac{x_f}{V}\right)}{\left(\frac{C_a V - x_f}{V}\right)}$

$$Q_{rf} = K = Ka = \frac{x_f^2}{V.(C_a V - x_f)}$$

لدينا: $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} \Rightarrow x_f = \tau_f . x_{max} \; ..(3)$

بتعويض (3) في (2) نجد أن:

$Q_{rf} = K = Ka = \frac{x_{max}^2 . \tau_f^2}{V.(x_{max} - \tau_f . x_{max})}$

$$Q_{rf} = K = Ka = \frac{x_{max} \tau_f^2}{V.(1-\tau_f)}$$

Scanné avec CamScanner

علاقات أخرى

في حالة تفاعل n_0 من CH_3COOH مع n_0 من NH_3 وفق المعادلة التالية:

$$NH_{3(aq)} + CH_3COOH_{(aq)} = NH_{4(aq)}^{+} + CH_3COO_{(aq)}^{-}$$

20 - برهان العلاقة: $\tau_f = \frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$ البرهان

لدينا: $K = \frac{[NH_4^+]_f.[CH_3COO^-]_f}{[NH_3]_f.[CH_3COOH]_f}$ .. (1)

ولدينا: $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} \Rightarrow x_f = \tau_f x_{max}$ .. (2)

ولدينا: $[NH_4^+]_f = [CH_3COO^-]_f = \frac{x_f}{V}$ .. (3)

ولدينا: $[NH_3]_f = [CH_3COOH]_f = \frac{n_0 - x_f}{V}$ .. (4)

ولدينا: $n_0 = x_{max}$ .. (5)

ومنه بتعويض (3) و(4) في (1) نجد أنّ:

$$K = \frac{\left(\frac{x_f}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_0 - x_f}{V}\right)^2} = \left(\frac{x_f}{n_0 - x_f}\right)^2 \text{ .. (6)}$$

ومنه بتعويض (2) و(5) في (6) نجد أنّ:

$$K = \left(\frac{\tau_f x_{max}}{x_{max} - \tau_f x_{max}}\right)^2$$

$$\Rightarrow \sqrt{K} = \frac{\tau_f x_{max}}{x_{max} - \tau_f x_{max}}$$

$$\sqrt{K} = \frac{\tau_f}{1-\tau_f} \Rightarrow \sqrt{K} - \tau_f\sqrt{K} = \tau_f \Rightarrow \tau_f(1+\sqrt{K}) = \sqrt{K}$$

$$\boxed{\tau_f = \frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}}$$

في حالة تفاعل حمض الايثانويك CH_3COOH تركيزه C مع ايثانوات الصوديوم تركيزه 2C وفق المعادلة التالية:

$$HCOO^-_{(aq)} + CH_3COOH_{(aq)} = HCOOH_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

21 - برهان العلاقة: $K = \frac{\tau_f^2}{(2-\tau_f)(1-\tau_f)}$ البرهان

لدينا: $K = \frac{[HCOOH]_f.[CH_3COO^-]_f}{[HCOO^-]_f.[CH_3COOH]_f}$ .. (1)

ولدينا: $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} \Rightarrow x_f = \tau_f x_{max}$ .. (2)

ولدينا: $[NH_4^+]_f = [CH_3COO^-]_f = \frac{x_f}{V}$ .. (3)

ولدينا: $[CH_3COOH]_f = \frac{CV - x_f}{V}$ .. (4)

ولدينا: $[HCOO^-]_f = \frac{2CV - x_f}{V}$ .. (5)

ولدينا: $CV = x_{max}$ .. (6) (المتفاعل المحد هو حمض الايثانويك).

ومنه بتعويض (3) و(4) و(5) في (1) نجد أنّ:

$$K = \frac{\left(\frac{x_f}{V}\right)^2}{\left(\frac{2CV - x_f}{V}\right)\left(\frac{CV - x_f}{V}\right)}$$

$$= \frac{(x_f)^2}{(2CV - x_f)(CV - x_f)} \text{ .. (7)}$$

ومنه بتعويض (2) و(6) في (7) نجد أنّ:

$$K = \frac{(\tau_f x_{max})^2}{(2x_{max} - \tau_f x_{max})(x_{max} - \tau_f x_{max})}$$

$$\boxed{K = \frac{\tau_f^2}{(2-\tau_f)(1-\tau_f)}}$$

في حالة تفاعل حمض-أساس بين الثنائيتين (A_1/B_1) و (A_2/B_2) وفق المعادلة التالية: $A_{1(aq)} + B_{2(aq)} = A_{2(aq)} + B_{1(aq)}$

22 - برهان العلاقة: $K = 10^{pKa2-pKa1}$ البرهان

لدينا: $K = \frac{[A_2]_f.[B_1]_f}{[A_1]_f.[B_2]_f}$

$$K = \frac{[A_2]_f.[B_1]_f}{[A_1]_f.[B_2]_f}.\frac{[H_3O^+]_f}{[H_3O^+]_f}$$

$$K = \frac{[A_2]_f}{[B_2]_f.[H_3O^+]_f}.\frac{[B_1]_f.[H_3O^+]_f}{[A_1]_f}$$

$$K = \frac{1}{Ka2}.Ka1$$

ولدينا: $Ka1 = 10^{-pKa1}$ ، $Ka2 = 10^{-pKa2}$

ومنه: $K = \frac{1}{10^{-pKa2}}.10^{-pKa1} \Rightarrow K = 10^{pKa2}.10^{-pKa1}$

$$\boxed{K = 10^{pKa2-pKa1}}$$

15 - برهان العلاقة: $\tau_f = \frac{1}{1+10^{pH-pKa}}$

البرهان

لدينا من البرهان (13): $\tau_f = \frac{1}{1+Ka.10^{pH}}$ .. (1)

ولدينا: $Ka = 10^{-pKa}$ .. (2)

بتعويض (2) في (1) نجد:

$$\tau_f = \frac{1}{1+10^{-pKa}.10^{pH}}$$

$$\boxed{\tau_f = \frac{1}{1+10^{pH-pKa}}}$$

في حالة انحلال حمض ضعيف جدًا تركيزه C_a في الماء: $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

16 - برهان العلاقة: $C_a = 10^{pKa-2pH}$

البرهان

لدينا: $Ka = \frac{[A^-]_f.[H_3O^+]_f}{[AH]_f}$ .. (1)

ولدينا: $Ka = 10^{-pKa}$ .. (2)

ولدينا: $[A^-]_f = [H_3O^+]_f = 10^{-pH}$ .. (3)

ولدينا: $[AH]_f \approx C_a$ .. (4)

(لأن الحمض ضعيف جدًا وتفاعله مع الماء ضئيل جدا)

ومن بتعويض (2) و (3) و(4) في (1) نجد أنّ:

$$10^{-pKa} = \frac{(10^{-pH})(10^{-pH})}{C_a} = \frac{10^{-2pH}}{C_a}$$

$$\boxed{C_a = 10^{pKa-2pH}}$$

في حالة انحلال أساس ضعيف جدا تركيزه C_b في الماء: $A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} = AH_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$

17 - برهان العلاقة: $C_b = 10^{2pH+pKa-pKe}$

البرهان

لدينا: $Ka = \frac{[A^-]_f.[H_3O^+]_f}{[AH]_f}$ .. (1)

ولدينا: $Ka = 10^{-pKa}$ .. (2)

ولدينا: $pKe = 14$ و $[AH]_f = [HO^-]_f = 10^{pH-14}$

ومنه: $[AH]_f = [HO^-]_f = 10^{pH-pKe}$ .. (3)

ولدينا: $[H_3O^+]_f = 10^{-pH}$ .. (4)

ولدينا: $[A^-]_f \approx C_b$ .. (5)

(لأن الأساس ضعيف جدًا وتفاعله مع الماء ضئيل جدا)

ومن بتعويض (2) و (3) و(4) و(5) في (1) نجد أنّ:

$$10^{-pKa} = \frac{_b.10^{-pH}}{10^{pH-pKe}}$$

$$\boxed{C_b = 10^{2pH+pKa-pKe}}$$

في حالة انحلال حمض قويّ تركيزه C_a في الماء:

$$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

18 - برهان العلاقة: $pH = -\log C_a$

يكون الحمض قويًا إذا كان: $\tau_f = 1$.

ومنه:

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]_f}{C_a} = \frac{10^{-pH}}{C_a} = 1 \Rightarrow 10^{-pH} = C_a$$

بإدخال اللوغاريتم على الطرفين:

$$\log 10^{-pH} = \log C_a$$

$$-pH = \log C_a$$

$$\boxed{pH = -\log C_a}$$

في حالة انحلال أساس قويّ تركيزه C_b في الماء:

$$A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} = AH_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$$

19 - برهان العلاقة: $pH = 14 + \log C_a$

يكون الأساس قويًا إذا كان: $\tau_f = 1$.

ومنه:

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[HO^-]_f}{C_b} = \frac{10^{pH-14}}{C_b} = 1 \Rightarrow 10^{pH-14} = C_b$$

بإدخال اللوغاريتم على الطرفين:

$$\log 10^{pH-14} = \log C_b$$

$$pH - 14 = \log C_b$$

$$\boxed{pH = 14 + \log C_b}$$

Scanné avec CamScanner