

عمر بنظري و تمارين

من التطورات الرتبة ٥

تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن



الشعب : علوم تجريبية
رياضيات ، تقني رياضي

www.sites.google.com/site/faresfergani

السنة الدراسية : 2014/2015

المحتوى المفاهيمي : 02

التحولات الحرفقة بتفاعلات حمض-أساس

قوة الأحماض و الأسس

● ثابت الحموضة K_a للثنائية (أساس / حمض) :

- تتميز الثنائية (HA / A^-) بثابت يسمى ثابت الحموضة ، يرمز له بـ K_a و هو يعطى بالعلاقة التالية :

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

- يعرف الـ pK_a بالعلاقة :

$$pK_a = - \log K_a$$

و هذه العلاقة تكافئ :

$$K_a = 10^{-pK_a}$$

- توأبت الحموضة K_a و pK_a تمكن من مقارنة قوة الأحماض الضعيفة فيما بينها و كذلك قوة الأسس الضعيفة فيما بينها كما يلي :

- يكون الحمض أقوى كلما كان : K_a أكبر ، pK_a أقل ، كما أن الحمض الضعيف يكون أقوى كلما كان τ_f أكبر ، أما إذا كان للحمضين الضعيفين نفس التركيز الابتدائي يكون الحمض أقوى كلما كان $[H_3O^+]_f$ أكبر ، pH أقل .
- يكون الأساس أقوى كلما كان : K_a أقل ، pK_a أكبر ، كما أن الأساس الضعيف يكون أقوى كلما كان τ_f أكبر ، أما إذا كان للأساسين الضعيفين نفس التركيز الابتدائي يكون الأساس أقوى كلما كان $[HO^-]_f$ أكبر ، pH أكبر .

التمرين (1) :

قارن بين الحمضين الضعيفين من حيث القوة في الحالات التالية .

1- ثابت الحموضة K_a للحمضين الضعيفين : الإيبوبروفين $C_{12}H_{17}COOH$ ، و حمض الإيثانويك CH_3COOH معرف كما يلي :

- $K_a(C_{12}H_{17}COOH/C_{12}H_{17}COO^-) = 5.93 \cdot 10^{-5}$
- $K_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 1.58 \cdot 10^{-5}$
- 2- قيمة الـ pK_a الموافقتين للحمضين : البنزويك C_6H_5COOH ، الميثانويك $HCOOH$ معرفة كما يلي :
- $pK_a(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-) = 4.7$
- $pK_a(HCOOH/HCOO^-) = 3.8$
- 3- الحمضين الضعيفين : حمض البنزويك C_6H_5COOH ، حمض الساليسيليك الذي نرمز لها اختصاراً بـ $RCOOH$ لهما نفس التركيز الابتدائي C و نسبة التقدم النهائي للتفاعل النموذج لانهما في الماء معرفة كما يلي :

- $C_6H_5COOH \rightarrow \tau_{f1} = 0.0225$ (2.25%)
- $RCOOH \rightarrow \tau_{f2} = 0.063$ (6.3%)
- 4- الحمضين الضعيفين : حمض الإيثانويك CH_3COOH ، حمض الميثانويك $HCOOH$ لهما نفس التركيز الابتدائي C و تركيز محلولهما بالشوراد H_3O^+ معرف كما يلي :

- $CH_3COOH \rightarrow [H_3O^+]_f = 1.26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
- $HCOOH \rightarrow [H_3O^+]_f = 1.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

5- الحمضين الضعيفين : البنزويك C_6H_5COOH ، الإيثانويك CH_3COOH لهما نفس التركيز الابتدائي C_0 و قيمة الـ pH لمحلولهما معرفة كما يلي :

- $C_6H_5COOH \rightarrow pH = 3.6$
- $CH_3COOH \rightarrow pH = 3.4$

الأجوبة :

المقارنة بين الأحماض الضعيفة من حيث القوة :

1- الإيبوبروفين $C_{12}H_{17}COOH$ و الإيثانويك CH_3COOH :

يكون الحمض الضعيف أقوى كلما كان ثابت الحموضة K_a أكبر ، و حيث أن :

$$K_a(C_{12}H_{17}COOH/C_{12}H_{17}COO^-) > K_a(CH_3COOH/CH_3COO^-)$$

فإن حمض الإيبوبروفين $C_{12}H_{17}COOH$ أقوى من حمض الإيثانويك CH_3COOH .

2- البنزويك C_6H_5COOH و الميثانويك $HCOOH$:

يكون الحمض الضعيف أقوى كلما كان pK_a أقل ، و حيث أن :

$$pK_a(HCOOH/HCOO^-) < pK_a(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-)$$

فإن حمض الميثانويك $HCOOH$ أقوى من حمض البنزويك C_6H_5COOH .

3- البنزويك C_6H_5COOH و الساسيليك $RCOOH$:

عندما يكون لحمضين ضعيفين نفس التركيز الابتدائي ، يكون الحمض الضعيف أقوى كلما كانت τ_f أكبر ، و حيث أن :

$$\tau_f(RCOOH) > \tau_f(C_6H_5COOH)$$

فإن حمض الساليسيليك أقوى من حمض البنزويك C_6H_5COOH .

4- الإيثانويك CH_3COOH و الميثانويك $HCOOH$:

عندما يكون لحمضين ضعيفين نفس التركيز الابتدائي ، يكون الحمض الضعيف أقوى كلما كان تركيزه بالشوارد H_3O^+ أكبر ، و حيث أن تركيز H_3O^+ عند انحلال حمض الميثانويك يكون أكبر من تركيز H_3O^+ عند انحلال حمض الإيثانويك فإن ، حمض الميثانويك $HCOOH$ أقوى من حمض الإيثانويك CH_3COOH .

5- البنزويك C_6H_5COOH و الإيثانويك CH_3COOH :

عندما يكون لحمضين ضعيفين نفس التركيز الابتدائي ، يكون الحمض أقوى كلما كان pH المحلول أقل ، و حيث أن pH محلول حمض الإيثانويك أقل من pH محلول حمض البنزويك ، فإن حمض الإيثانويك CH_3COOH أقوى من حمض البنزويك C_6H_5COOH .

التمرين (2) :

قارن بين الأساسين الضعيفين من حيث القوة في الحالات التالية .

1- ثابت الحموضة K_a الموافق للأساسين الضعيفين : ميثيل أمين CH_3NH_2 و إيثيل أمين $C_2H_5NH_2$ معرف كما يلي :

- $K_a(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2) = 2.5 \cdot 10^{-11}$
- $K_a(C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2) = 1.6 \cdot 10^{-11}$

2- قيمة الـ pK_a الموافقة للأساسين الضعيفين : النشادر NH_3 و إيثيل أمين $C_2H_5NH_2$ معرفة كما يلي :

- $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9.3$
- $pK_a(C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2) = 10.8$

3- الأساسين الضعيفين : النشادر NH_3 و ميثيل أمين CH_3NH_2 لهما نفس التركيز الابتدائي C و نسبة التقدم النهائي للتفاعل المنذج لانحلالهما في الماء معرفة كما يلي :

- $NH_3 \rightarrow \tau_{f1} = 0.04$
- $CH_3NH_2 \rightarrow \tau_{f2} = 0.06$

4- رتب الأسس : إيثيل أمين $C_2H_5NH_2$ ، النشادر NH_3 ، ميثيل أمين CH_3NH_2 حسب تزايد القوة .

الأجوبة :

المقارنة بين الأسس الضعيفة :

1- الميثيل أمين CH_3NH_2 و الإيثيل أمين $C_2H_5NH_2$:

يكون الأساس الضعيف أقوى كلما كان K_a أقل ، و حيث أن :

$$K_a(C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2) < K_a(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2)$$

فإن الإيثيل أمين $C_2H_5NH_2$ أقوى من الميثيل أمين CH_3NH_2 .

2- النشادر NH_3 و الإيثيل أمين $C_2H_5NH_2$:

يكون الأساس الضعيف أقوى كلما كان pK_a أكبر ، و حيث أن :

$$pK_a(C_2H_5NH_2/C_2H_5NH_3^+) > pK_a(NH_4^+/NH_3)$$

فإن الإيثيل أمين $C_2H_5NH_2$ أقوى من النشادر NH_3 .

3- النشادر NH_3 و الميثيل أمين CH_3NH_2 :

إذا كان للأساسين الضعيفين نفس التركيز الابتدائي ، يكون الأساس الضعيف أقوى كلما كان τ_f أكبر ، و حيث أن :

$$\tau_f(\text{CH}_3\text{NH}_2) > \tau_f(\text{NH}_3)$$

فإن الميثيل أمين CH_3NH_2 أقوى من النشادر NH_3 .

4- ترتيب الأسس حسب تزايد قوتها :

وجدنا سابقا أن الإيثيل أمين $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ أقوى من الميثيل أمين CH_3NH_2 ، و الميثيل أمين CH_3NH_2 أقوى من النشادر NH_3 ، إذن ترتيب هذه الأسس الضعيفة حسب تزايد قوتها يكون كما يلي :



التمرين (3) :

محلول لحمض الإيثانويك CH_3COOH حجمه V و تركيزه C مقدرا بالوحدة (mol/L) .

1- اكتب معادلة التفاعل الكيميائي المنمذج للتحول الكيميائي الحاصل بين حمض الإيثانويك و الماء .

2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل الكيميائي السابق .

3- اعتمادا على جدول التقدم أثبت ما يلي علما أن K_a هو ثابت الحموضة للثنائية $(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

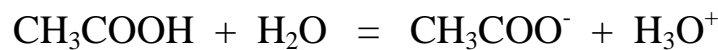
$$K_a = \frac{\tau_f^2 C}{1 - \tau_f}$$

$$K_a = \frac{\tau_f^2 \cdot x_{\max}}{V(1 - \tau_f)}$$

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

الأجوبة :

1- معادلة التفاعل الكيميائي :



2- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
ابتدائية	$x = 0$	$n_{0a} = CV$	زيادة	0	0
انتقالية	x	$CV - x$	زيادة	x	x
نهائية	x_f	$CV - x_f$	زيادة	x_f	x_f

$$\bullet \text{ إثبات : } K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]} \text{ للثنائية } (CH_3COOH/CH_3COO^-) :$$

لدينا :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f}$$

- اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [H_3O^+]_f = \frac{n_f(H_3O^+)}{V} \rightarrow [H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$\bullet [CH_3COO^-]_f = \frac{n_f(CH_3COO^-)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow [CH_3COO^-]_f = [H_3O^+]_f .$$

$$\bullet [CH_3COOH]_f = \frac{n_f(CH_3COOH)}{V} = \frac{CV - x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} \rightarrow [CH_3COOH]_f = C - [H_3O^+]_f .$$

بالتعويض في عبارة K_a نجد :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_f [H_3O^+]_f}{C - [H_3O^+]_f} \rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C - [H_3O^+]_f}$$

$$\bullet \text{ إثبات : } K_a = \frac{\tau^2 C}{1 - \tau} \text{ للثنائية } (CH_3COOH/CH_3COO^-) :$$

لدينا :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f}$$

و لدينا :

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

و باعتبار التفاعل تام :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = CV \rightarrow x_f = \tau_f \cdot CV$$

- اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [H_3O^+]_f = \frac{n_f(H_3O^+)}{V} = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f CV}{V} \rightarrow [H_3O^+]_f = \tau_f C$$

$$\bullet [CH_3COO^-]_f = \frac{n_f(CH_3COO^-)}{V} = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f CV}{V} \rightarrow [CH_3COO^-]_f = \tau_f C .$$

$$\bullet [CH_3COOH]_f = \frac{n_f(CH_3COOH)}{V} = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV - \tau_f CV}{V} = \frac{CV(1 - \tau_f)}{V}$$

$$\rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}]_f = C(1 - \tau_f)$$

بالتعويض في عبارة Ka نجد :

$$K_a = \frac{\tau_f C \cdot \tau_f C}{C(1 - \tau_f)} = \frac{\tau_f^2 \cdot C^2}{C(1 - \tau_f)} \rightarrow K_a = \frac{\tau_f^2 C}{(1 - \tau_f)}$$

$$\therefore K_a = \frac{\tau_f^2 \cdot X_{\max}}{V(1 - \tau_f)} \quad \bullet \text{ إثبات}$$

- لدينا :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}$$

و لدينا :

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

- اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{n_f(\text{H}_3\text{O}^+)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{\tau_f \cdot x_{\max}}{V}$$

$$\bullet [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = \frac{n_f(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = \frac{\tau_f x_{\max}}{V}$$

$$\bullet [\text{CH}_3\text{COOH}]_f = \frac{n_f(\text{CH}_3\text{COOH})}{V} = \frac{CV - \tau_f \cdot x_{\max}}{V}$$

باعتبار التفاعل تام :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow CV = x_{\max}$$

و منه :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = \frac{n_f(\text{CH}_3\text{COOH})}{V} = \frac{x_{\max} - \tau_f \cdot x_{\max}}{V}$$

$$\rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}]_f = \frac{x_{\max}(1 - \tau_f)}{V}$$

بالتعويض في عبارة Ka :

$$K_a = \frac{\frac{\tau_f \cdot x_{\max}}{V} \cdot \frac{\tau_f \cdot x_{\max}}{V}}{\frac{x_{\max}(1 - \tau_f)}{V}} = \frac{\frac{\tau_f^2 \cdot x_{\max}^2}{V^2}}{\frac{x_{\max}(1 - \tau_f)}{V}} = \frac{\tau_f^2 \cdot x_{\max}^2}{V^2} \cdot \frac{V}{x_{\max}(1 - \tau_f)} \rightarrow K_a = \frac{\tau_f^2 \cdot x_{\max}}{V(1 - \tau_f)}$$

• إثبات $\tau_f = \frac{1}{1 + 10^{pK_a - pH}}$ لدينا :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f} = \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} [H_3O^+]_f$$

و لدينا أيضا :

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

و باعتبار التفاعل تام :

$$CV - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = CV \rightarrow x_f = \tau_f \cdot CV$$

- اعتمادا على جدول التقدم :

$$[CH_3COO^-]_f = \frac{n_f(CH_3COO^-)}{V} = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f CV}{V} \rightarrow [CH_3COO^-]_f = \tau_f C$$

$$[CH_3COOH]_f = \frac{n_f(CH_3COOH)}{V} = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV - \tau_f CV}{V} = \frac{CV(1 - \tau_f)}{V}$$

$$\rightarrow [CH_3COOH]_f = C(1 - \tau_f)$$

و منه يصبح :

$$K_a = \frac{\tau_f C}{C(1 - \tau_f)} [H_3O^+]_f \rightarrow K_a = \frac{\tau_f}{(1 - \tau_f)} [H_3O^+]_f$$

$$\log K_a = \log\left(\frac{\tau_f}{1 - \tau_f}\right) + \log[H_3O^+]_f \rightarrow -\log K_a = -\log\left(\frac{\tau_f}{1 - \tau_f}\right) - \log[H_3O^+]_f$$

$$pK_a = -\log\left(\frac{\tau_f}{1 - \tau_f}\right) + pH \rightarrow pK_a = +\log\left(\frac{1 - \tau_f}{\tau_f}\right) + pH$$

$$pK_a - pH = \log\left(\frac{1 - \tau_f}{\tau_f}\right) \rightarrow 10^{pK_a - pH} = \frac{1 - \tau_f}{\tau_f} \rightarrow \frac{1}{\tau_f} - 1 = 10^{pK_a - pH}$$

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

التمرين (4) :

محلول للنشادر NH_3 حجمه V و تركيزه C مقدرا بالوحدة $(mol.L^{-1})$.

1- اكتب معادلة التفاعل الكيميائي المنمذج للتحويل الكيميائي الحاصل بين النشادر و الماء .

2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل الكيميائي السابق .

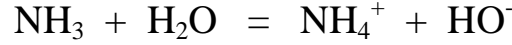
3- اعتمادا على جدول التقدم أثبت أن :

$$K_a = \frac{(C - [HO^-]) K_e}{[HO^-]^2} .$$

$$K_a = \frac{(1 - \tau_f) K_e}{\tau^2 C} . \text{ حيث } K_a \text{ هو ثابت الحموضة } K_a \text{ للثنائية } (NH_4^+/NH_3) .$$

الأجوبة :

1- معادلة التفاعل الكيميائي :



2- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + HO^-$			
ابتدائية	$x = 0$	$n_{0b} = CV$	زيادة	0	0
انتقالية	x	$CV - x$	زيادة	x	x
نهائية	x_f	$CV - x_f$	زيادة	x_f	x_f

$$\bullet \text{ إثبات } [NH_4^+]_f = [HO^-]_f$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [HO^-]_f = \frac{n_f(HO^-)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [HO^-]_f \cdot V$$

$$\bullet [NH_4^+]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{[HO^-]_f \cdot V}{V} \rightarrow [NH_4^+]_f = [HO^-]_f$$

$$\bullet \text{ إثبات } [NH_3]_f = C - [HO^-]_f$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [HO^-]_f = \frac{n_f(HO^-)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [HO^-]_f \cdot V$$

$$\bullet [NH_3]_f = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV - [HO^-]_f \cdot V}{V} = \frac{V(C - [HO^-]_f)}{V} \rightarrow [NH_3]_f = C - [HO^-]_f$$

$$\bullet \text{ إثبات } \tau_f = \frac{[HO^-]}{C}$$

لدينا :

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

اعتمادا على جدول التقدم :

$$[HO^-]_f = \frac{n_f(HO^-)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [HO^-]_f \cdot V$$

بفرض أن التفاعل تام يكون :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = CV$$

بالتعويض في عبارة τ_f :

$$\tau_f = \frac{[\text{HO}^-]_f V}{CV} \rightarrow \tau_f = \frac{[\text{HO}^-]_f}{C}$$

$$\bullet \text{ إثبات } [\text{HO}^-]_f = \frac{\sigma_f}{\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-)} \text{ (باهمال التشرّد الذاتي للماء) :}$$

محلول النشادر يحتوي على الشوارد NH_4^+ ، HO^- بالإضافة إلى الشوارد H_3O^+ التي إهملت بسبب إهمال التفكك الشاردي للماء ، لذا يكون :

$$\sigma_f = \lambda(\text{NH}_4^+) [\text{NH}_4^+]_f + \lambda(\text{HO}^-) [\text{HO}^-]_f$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [\text{HO}^-]_f = \frac{n_f(\text{HO}^-)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [\text{HO}^-]_f \cdot V$$

$$\bullet [\text{NH}_4^+]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{[\text{HO}^-]_f \cdot V}{V} \rightarrow [\text{NH}_4^+]_f = [\text{HO}^-]_f$$

و منه يصبح :

$$\sigma_f = \lambda(\text{NH}_4^+) [\text{HO}^-]_f + \lambda(\text{HO}^-) [\text{HO}^-]_f$$

$$\sigma_f = (\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-)) [\text{HO}^-]_f \rightarrow [\text{HO}^-]_f = \frac{\sigma_f}{\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-)}$$

$$\bullet \text{ إثبات } K_a = \frac{(C - [\text{HO}^-]) K_e}{[\text{HO}^-]^2}$$

لدينا :

$$\bullet K_a = \frac{[\text{NH}_3]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{NH}_4^+]_f}$$

$$\bullet [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]}$$

و اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [\text{HO}^-]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow [\text{HO}^-]_f = [\text{HO}^-]_f \cdot V$$

$$\bullet [\text{NH}_4^+]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{[\text{HO}^-]_f \cdot V}{V} \rightarrow [\text{NH}_4^+]_f = [\text{HO}^-]_f$$

$$\bullet \quad [\text{NH}_3]_f = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV - [\text{HO}^-]_f \cdot V}{V} = \frac{V(C - [\text{HO}^-]_f)}{V} \rightarrow [\text{NH}_3]_f = C - [\text{HO}^-]_f$$

بالتعويض في عبارة Ka :

$$K_a = \frac{(C - [\text{HO}^-]_f) \cdot \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_f}}{[\text{HO}^-]_f} \rightarrow K_a = \frac{(C - [\text{HO}^-]_f) K_e}{[\text{HO}^-]_f^2}$$

$$\bullet \text{ : إثبات أن } K_a = \frac{(1 - \tau_f) K_e}{\tau_f^2 C}$$

لدينا :

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{NH}_4^+]_f}$$

و لدينا :

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

و بفرض أن التفاعل تام :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = CV \rightarrow x_f = \tau_f CV$$

- اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet \quad [\text{NH}_3] = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV - \tau_f CV}{V} = \frac{CV(1 - \tau_f)}{V} = C(1 - \tau_f)$$

$$\bullet \quad [\text{NH}_4^+] = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f CV}{V} = \tau_f \cdot C$$

$$\bullet \quad [\text{HO}^-] = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f CV}{V} = \tau_f \cdot C$$

$$\bullet \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_f} = \frac{K_e}{\tau_f C}$$

بالتعويض في عبارة Ka نجد :

$$K_a = \frac{C(1 - \tau_f) \cdot \frac{K_e}{\tau_f C}}{\tau_f C} \rightarrow K_a = \frac{(1 - \tau_f) \cdot K_e}{\tau_f^2 \cdot C}$$

الصفة الحمضية و الأساسية في محلول مائي

• العلاقة بين الـ pH و الـ pKa :

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

$$\log K_a = \log [H_3O^+]_f + \log \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f}$$

$$-\log K_a = -\log [H_3O^+]_f - \log \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f}$$

• مجالات تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية لثنائية :

- يتغلب الحمض HA على الأساس المرافق A^- (صفة حمضية غالبية أو سائدة) عندما يكون :

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

في هذه الحالة يمكن كتابة :

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

$$\frac{[A^-]_f}{[HA]_f} < 1 \rightarrow \log \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} < \log 1 \rightarrow \log \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} < 0$$

نضيف للطرفين pKa :

$$pK_a + \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} < pK_a$$

$$pH < pK_a$$

- يتغلب الأساس على حمضه المرافق (صفة أساسية غالبية أو سائدة) عندما يكون :

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

و باتباع نفس الخطوات السابقة ، نجد :

$$\text{pH} > \text{pKa}$$

- لا يكون أحد من الأساس أو الحمض غالبا (لا توجد صفة غالبية أو سائدة) إذا تحقق :

$$[\text{HA}]_f = [\text{A}^-]_f$$

و باتباع نفس الخطوات السابقة ، نجد :

$$\text{pH} = \text{pKa}$$

● مخطط توزيع الصفة الغالبة :

- يعبر على الصفة الحمضية أو الأساسية الغالبة (السائدة) بنسبة مئوية معرفة كما يلي :

$$\begin{aligned} \% \text{ الحمض} &= \frac{[\text{الحمض}]_f}{[\text{الأساس}]_f + [\text{الحمض}]_f} \times 100 \\ \% \text{ الأساس} &= \frac{[\text{الأساس}]_f}{[\text{الأساس}]_f + [\text{الحمض}]_f} \times 100 \end{aligned}$$

ملاحظة :

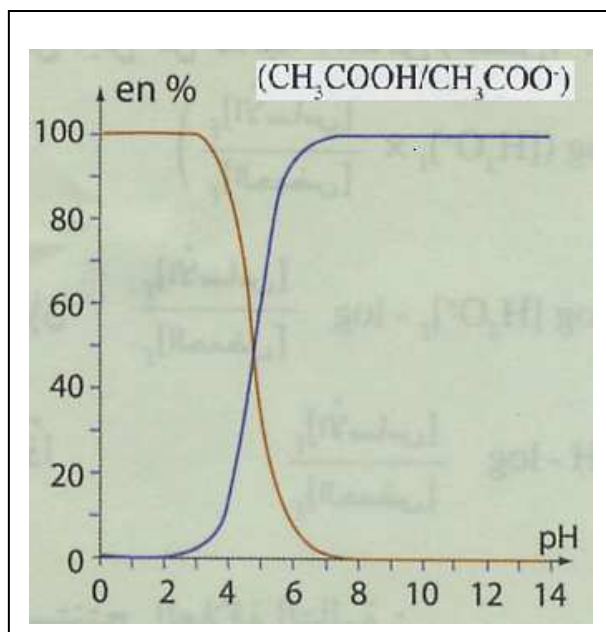
في محلول حمضي أو أساسي (ليس مزيج) تركيزه المولي C يكون :

$$[\text{أساس}]_f + [\text{حمض}]_f = C$$

- لمعرفة الصفة الغالبة لثنائية (أساس/ حمض) يستعمل عادة مخطط يدعى مخطط الصفة الغالبة فهو يبرز تطور النسبة المئوية للصفة الحمضية و النسبة المئوية للصفة الأساسية بدلالة الـ pH بحيث تقدر هذه النسب مئويةا .

مثال :

عند معايرة محلول حمض الايثانويك CH_3COOH بمحلول الصود NaOH ، يتفاعل حمض الايثانويك CH_3COOH متحولا إلى أساسه المرافق CH_3COO^- ، يؤدي هذا إلى تتناقص نسبة الصفة الحمضية $\text{CH}_3\text{COOH}\%$ في الوسط التفاعلي و تزايد نسبة الصفة الأساسية $\text{CH}_3\text{COO}^-\%$ في نفس الوسط التفاعلي كما مبين في الشكل التالي :



- عند تقاطع المنحنيين :

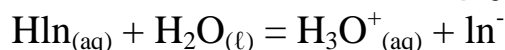
$$\begin{aligned} 50\% &= \text{\% الحمض} = \text{\% الأساس} \\ [أساس]_f &= [حمض]_f \\ pH &= pKa \end{aligned}$$

• تطبيق على الكاشف الملون :

- الكاشف الملون عبارة عن حمض ضعيف لونه عندما تكون الصفة الحمضية غالبية يختلف على لونه عندما تكون الصفة الأساسية غالبية .

- نرسم لكاشف الملون (الحمض) بـ HIn و لأساسه المرافق بـ In^- .

- ينحل الكاشف الملون HIn في الماء وفق المعادلة :



- نرسم لثابت الحموضة للثنائية (HIn/In^-) بالرمز Ki و يكون :

$$Ki = \frac{[H_3O^+]_f [In^-]_f}{[HIn]_f}$$

- يمكن كتابة :

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

- نقبل بأن الكاشف الملون يأخذ لونه الحامضي أي لون HIn ، إذا كان :

$$[HIn]_f > 10 [In^-]_f$$

$$\frac{[\text{HIn}]_f}{[\text{In}^-]_f} > 10$$

$$\frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} < \frac{1}{10}$$

$$\log \frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} < \log \frac{1}{10}$$

$$\log \frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} < -1$$

$$\text{pKi} + \log \frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} < \text{pKi} - 1$$

$$\text{pH} < \text{pKi} - 1$$

و بالمثل الكاشف الملون يأخذ لونه الأساسي أي لون In^- ، إذا كان :

$$[\text{In}^-]_f > 10 [\text{HIn}]_f$$

$$\frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} > 10$$

$$\log \frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} > \log 10$$

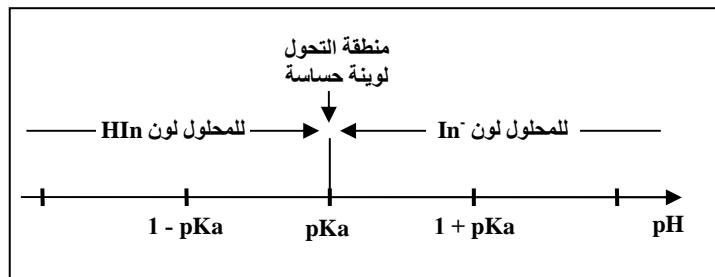
$$\log \frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} > 1$$

$$\text{pKi} + \log \frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} > \text{pKi} + 1$$

$$\text{pH} > \text{pKi} + 1$$

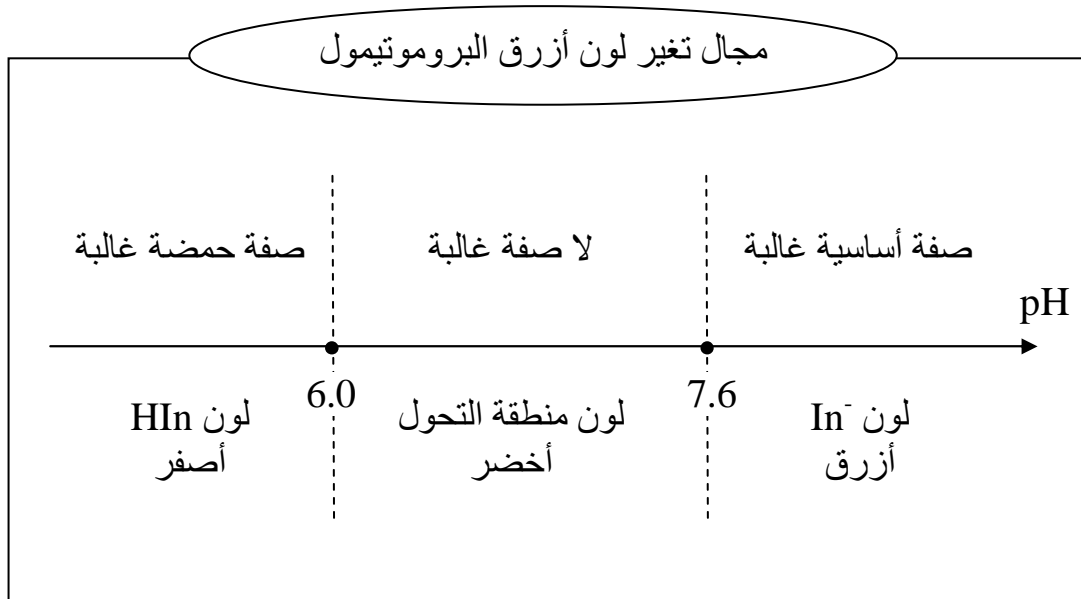
- تسمى منطقة الـ pH المحصورة بين $(\text{pKi} - 1)$ ، $(\text{pKi} + 1)$ بمنطقة التحول ، و من أجل $\text{pKa} = \text{pH}$ يأخذ الكاشف لوينته الحساسة .

- يمكن تلخيص ما سبق في ما يلي :



نتيجة :

- لكل كاشف ملون مجال تغير لوني كما مبين في المثال التالي :

**- أمثلة أخرى :**

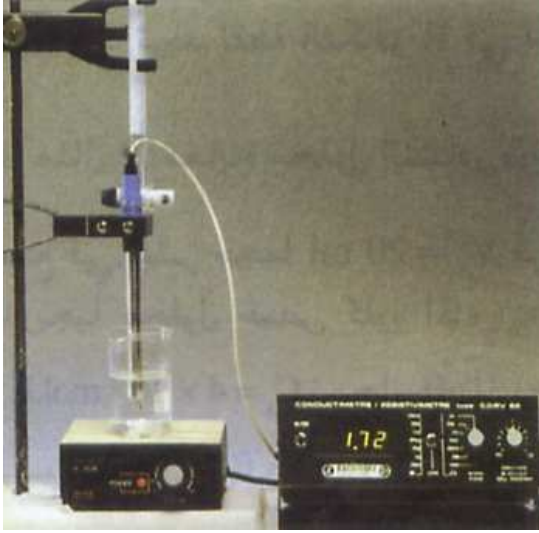
الكاشف	الهياليتين	الفينول فتالين
مجال تغير لونه	4.4 – 3.1	10 – 8.2
لون HIn	برتقالي	عديم اللون
منطقة التحول	أحمر	عديم اللون
لون In⁻	أصفر	بنفسجي

المعايرة pH مترية

- تهدف المعايرة حمض- أساس إلى تعيين التركيز المولي لمحلول حمضي (أو محلول أساسي) مجهول التركيز بواسطة محلول أساسي (أو حمضي) معلوم التركيز .

• التركيبة التجريبية والخطوات المتبعة :

- يوضح الشكل التالي التجهيز المستعمل للمعايرة الـ pH مترية و المتكون أساسا من كأس بيشر يحتوي المحلول المراد معايرة ، سحاحة تحتوي على المحلول المستعمل في المعايرة ، مخلوط مغناطيسي أو رجاج يستعمل لخلط المزيج المتحصل عليه في كأس بيشر و كذا جهاز قياس الـ pH .



- نضع محلول معاير في البيشر ، و ليكن حجما V_a من المحلول الحمضي تركيزه المولي C_a ثم نضيف له الماء المقطر حتى يسهل غمر مسبار جهاز pH متر في المحلول .
- نسكب تدريجيا المحلول الأساسي الموجود بالسحاحة على المحلول الحمضي الموجود بالبيشر ، و نسجل في كل مرة قيمة pH المزيج من خلال جهاز pH متر ، ندون النتائج في جدول ، ثم نرسم البيان $pH = f(V_b)$ ، الذي يمثل تغيرات pH المزيج بدلالة حجم المحلول الأساسي المضاف V_b ، و يستغل هذا البيان لمعرفة كيفية تطور pH الوسط التفاعلي .

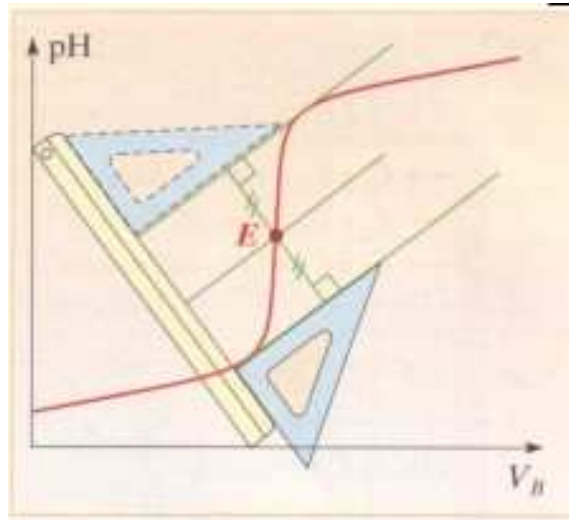
● نقطة التكافؤ :

- عندما تتفاعل كل كمية مادة النوع الكيميائي المعاير مع كل كمية مادة النوع الكيميائي المعاير أي عندما يكون التفاعل المنمذج للمعايرة في الشروط الستوكيومترية ، تكون المعايرة قد بلغت نقطة التكافؤ ، و في حالة معايرة حمض أحادي بأساس أحادي أو العكس يكون :

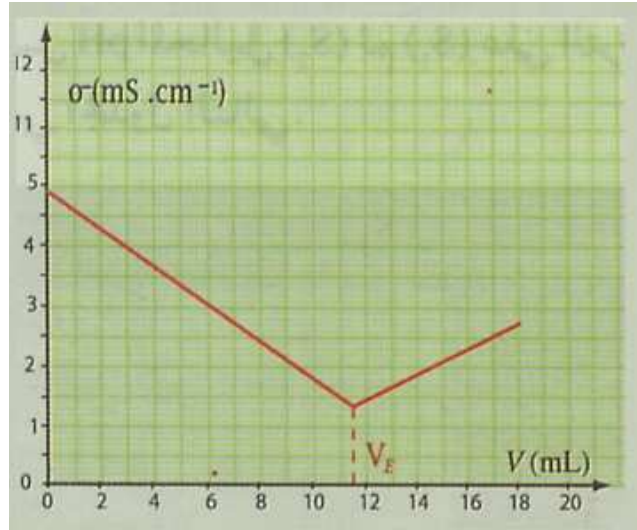
$$C_1 V_1 = C_2 V_{2E}$$

(أحادي يعني يتخلى أو يثبت بروتون H^+ لا أكثر)

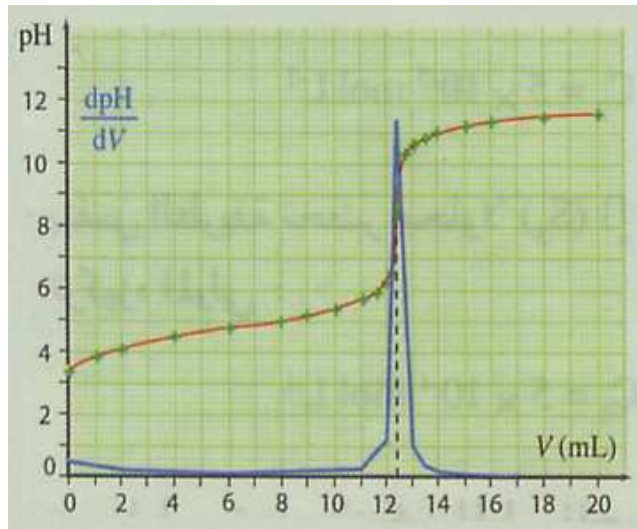
- لتعيين نقطة التكافؤ E في المعايرة pH مترية في المنحنى $pH = f(V_2)$ ، نتبع طريقة المماسين المتوازيين كما مبين في الشكل التالي :



- في حالة المعايرة اللونية ، تبلغ المعايرة نقطة التكافؤ عندما يتغير لون الكاشف المناسب المضاف عند بداية المعايرة .
- في حالة المعايرة عن طريق قياس الناقلية النوعية σ تبلغ المعايرة نقطة التكافؤ عندما تبلغ الناقلية النوعية قيمة حدية كما مبين في الشكل التالي :



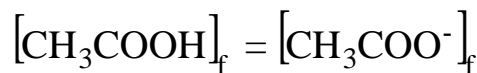
- يمكن باستعمال بعض البرمجيات للحصول على المنحنى $g(V) = \frac{dpH}{dV}$ انطلاقاً من منحنى المعايرة $pH = f(V)$ حيث يكون كما في (الشكل) التالي :



- عند التكافؤ تبلغ القيمة $g(V) = \frac{dpH}{dV}$ قيمة حدية (تعريف نقطة الإنعطاف) ، فمن الشكل يكون الحجم المضاف عند التكافؤ في هذا المثال هو : $V_E = 12.4 \text{ mL}$

● نقطة نصف التكافؤ :

- عند نقطة نصف التكافؤ في حالة معايرة حمض ضعيف أو أساس ضعيف تتفاعل نصف الكمية الابتدائية للنوع الكيميائي المعايير ، ففي حالة معايرة حمض الإيثانويك مثلاً ، تتفاعل عند نصف التكافؤ نصف الكمية الابتدائية لحمض الإيثانويك CH_3COOH متحولة إلى أساسه المرافق CH_3COO^- ، و تبقى نصف الكمية الثانية في المحلول على حالها ، و عليه عند نصف التكافؤ يكون :



- عندما تتفاعل كل كمية مادة النوع الكيميائي المعايير و ليكن CH_3COOH مثلا عند التكافؤ ، يكون الحجم المضاف من المحلول المعايير هو V_{2E} ، و عليه عند نصف التكافؤ أين تتفاعل نصف الكمية يكون الحجم المضاف من المحلول المعايير مساوي لنصف الحجم اللازم للتكافؤ أي ، عند نصف التكافؤ يكون :

$$V_2 = \frac{V_{2E}}{2}$$

- لدينا العلاقة التالية : $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}$ ،

و كون عند نصف التكافؤ يكون : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f$ ، يمكن القول أن عند نصف التكافؤ يكون :

$$\text{pH} = \text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

و بصفة عامة تكون إحداثيي نقطة نصف التكافؤ في المنحنى $\text{pH} = f(V_2)$ هي :

$$(V_2 = \frac{V_{2E}}{2}, \text{pH} = \text{pKa})$$

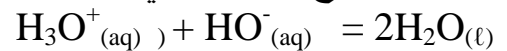
• الكاشف المناسب للمعايرة :

لكل كاشف ملون مجال تغير لون كما ذكرنا سابقا ، و الكاشف المناسب للمعايرة هو الكاشف الذي يغير لونه في منطقة التكافؤ مادام الهدف منه الكشف على نقطة التكافؤ ، أي يجب أن يكون مجال تغير لونه يتضمن قيمة الـ pH عند التكافؤ .

مثال-1 : معايرة محلول حمض كلور الهيدروجين بدلالة محلول هيدروكسيد الصوديوم :

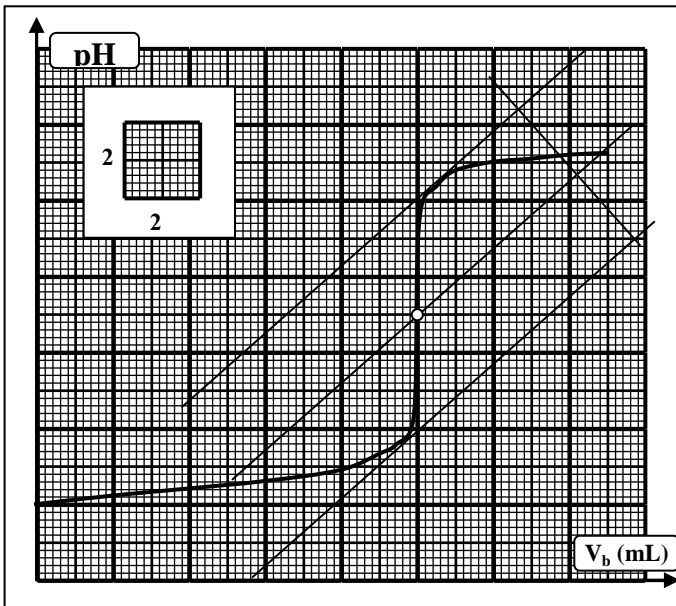
- نضع في بيشر بواسطة ماصة حجم $V_a = 10 \text{ mL}$ من محلول حمض كلور الهيدروجين HCl تركيزه المولي C_a ثم نضيف له تدريجيا بواسطة السحاحة محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH تركيزه $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ و نقيس في كل إضافة بواسطة مقياس الـ pH قيمة pH المزيج الموافق ، ندون النتائج في جدول ثم نرسم المنحنى $\text{pH} = f(V_b)$ فنحصل على البيان الموضح في (الشكل) .

- معادلة تفاعل المنذج للمعايرة هي :



- بعد تحديد نقطة التكافؤ بطريقة المماسات نجد :

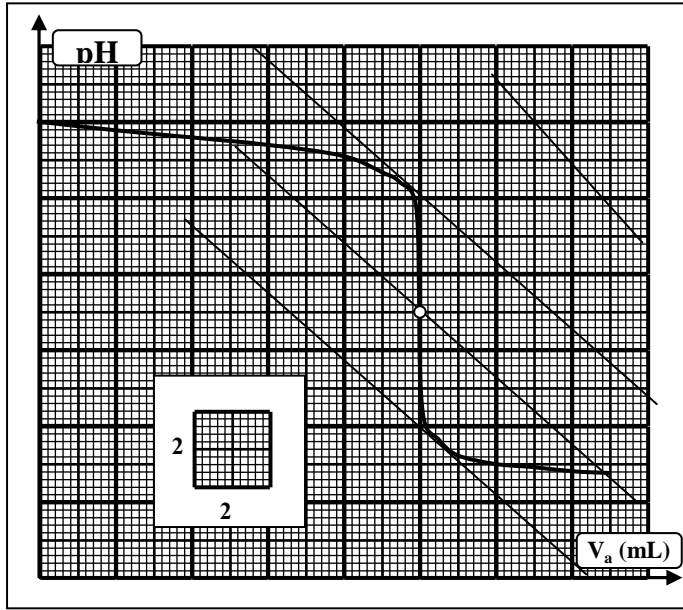
▪ حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم (الصود) اللازم لبلوغ التكافؤ هو : $V_E = 10 \text{ mL}$



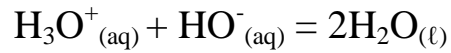
- pH المزيج عند التكافؤ هو : $pH = 7$ ، هذا يعني أن المزيج عند التكافؤ يكون معتدل .
- الكاشف المناسب لهذه المعايرة هو : أزرق البروموتيمول لأن القيمة $pH = 7$ تنتمي لمجال تغير لونه .

مثال-2 : معايرة محلول هيدروكسيد الصوديوم بواسطة محلول كلور الهيدروجين :

- نضع في بيشر بواسطة ماصة حجم $V_b = 10 \text{ mL}$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي C_b ثم نضيف له تدريجيا بواسطة السحاحة محلول كلور الهيدروجين تركيزه $C_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ و نقيس في كل إضافة بواسطة مقياس الـ pH قيمة pH المزيج الموافق ، ندون النتائج في جدول ثم نرسم المنحنى $pH = f(V_b)$ فنحصل على البيان الموضح في (الشكل) .



- معادلة تفاعل النمذج للمعايرة هي :

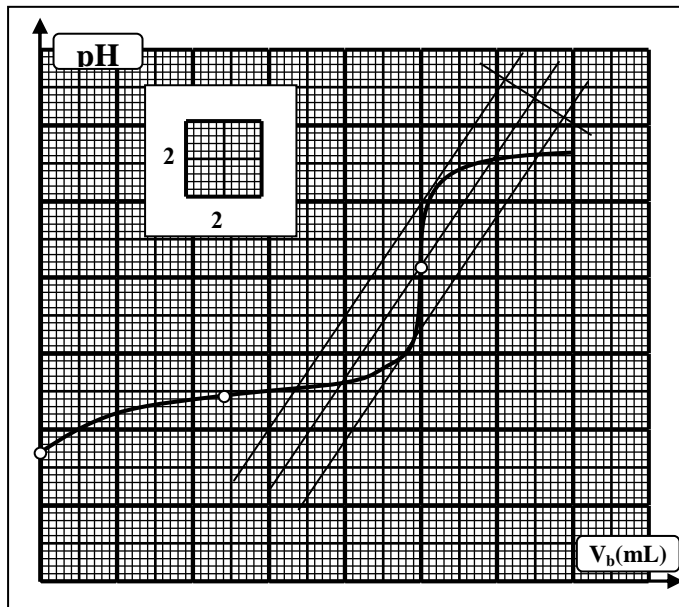


- بعد تحديد نقطة التكافؤ بطريقة المماسات نجد :

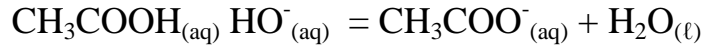
- حجم محلول كلور الهيدروجين اللازم لبلوغ التكافؤ هو : $V_E = 10 \text{ mL}$
- pH المزيج عند التكافؤ هو : $pH = 7$ هذا يعني أن المزيج عند التكافؤ يكون معتدل .
- الكاشف المناسب لهذه المعايرة هو : أزرق البروموتيمول لأن القيمة $pH = 7$ تنتمي لمجال تغير لونه .

مثال-3 : (معايرة محلول حمض الإيثانويك بواسطة محلول الصود)

- نضع في بيشر بواسطة ماصة حجم $V_a = 10 \text{ mL}$ من محلول حمض الإيثانويك تركيزه المولي C_a ثم نضيف له تدريجيا بواسطة السحاحة محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ و نقيس في كل إضافة بواسطة مقياس الـ pH قيمة pH المزيج الموافق ، ندون النتائج في جدول ثم نرسم المنحنى $pH = f(V_b)$ فنحصل على البيان الموضح في (الشكل) .



- البيان في هذه التجربة يحتوي على نقطتي انعطاف الأولى تقع في منتصف المجال [0→10 mL] ، و تسمى نقطة نصف التكافؤ ، و الثانية في منتصف منطقة التكافؤ و هي نقطة التكافؤ .
- معادلة تفاعل النمذج للمعايرة هي :

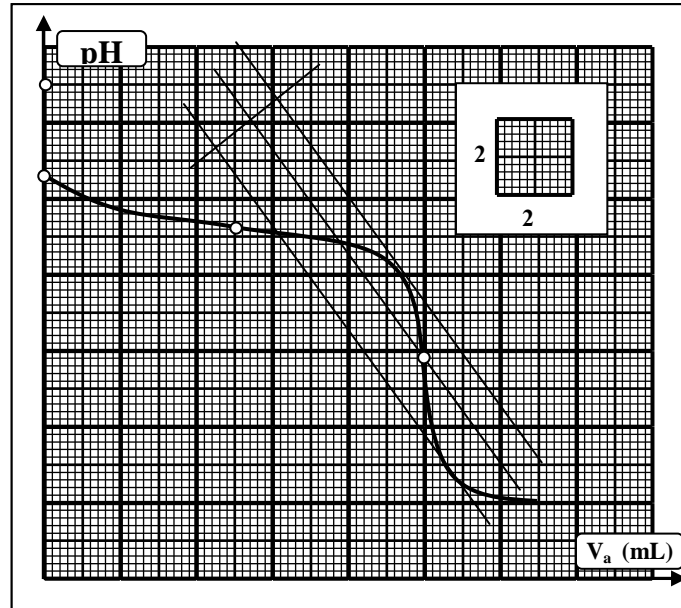


- بعد تحديد نقطة التكافؤ بطريقة المماسات نجد :
- حجم محلول الصود اللازم لبلوغ التكافؤ هو : $V_E = 10 \text{ mL}$.
- pH المزيج عند التكافؤ هو : $\text{pH} = 8.2$ ، هذا يعني أن المزيج عند التكافؤ يكون أساسيا .
- الكاشف المناسب لهذه المعايرة هو : الفينول فتالين ، لأن القيمة $\text{pH} = 8.2$ تنتمي لمجال تغير لونه .
- بعد تحديد نقطة نصف التكافؤ نجد :

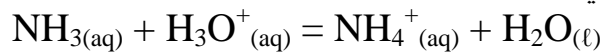
$$\text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = \text{pH} = 4.8$$

مثال-4 : معايرة محلول النشادر بمحلول حمض كلور الهيدروجين :

نضع في بيشر بواسطة ماصة حجم $V_b = 10 \text{ mL}$ من محلول النشادر تركيزه C_b ثم نضيف له تدريجيا بواسطة السحاحة محلول حمض كلور الهيدروجين HCl تركيزه C_a ثم نقيس في كل إضافة بواسطة مقياس الـ pH قيمة pH المزيج الموافق ، ندون النتائج في جدول ، و عندما نرسم المنحنى الممثل لتغيرات الـ pH بدلالة حجم حمض كلور الهيدروجين المضاف نحصل على البيان الموضح في (الشكل) .



- معادلة تفاعل النمذج للمعايرة هي :

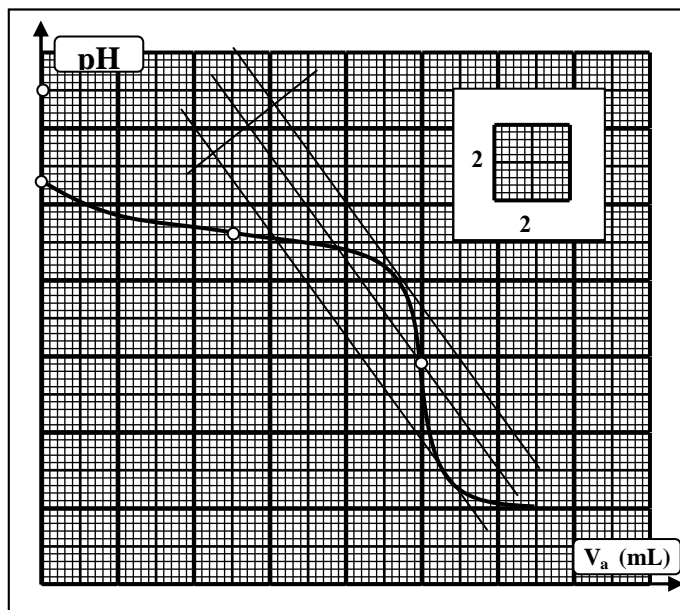


- اعتمادا على البيان :

- حجم محلول حمض كلور الهيدروجين اللازم لبلوغ التكافؤ هو : $V_b = 10 \text{ mL}$.
- pH المزيج عند التكافؤ هو : $\text{pH} = 5.8$ ، هذا يعني أن المزيج عند التكافؤ يكون حمضيا .
- $\text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.2$
- الكاشف المناسب لهذه المعايرة هو : أحمر الميثيل ، لأن القيمة $\text{pH} = 9.2$ تنتمي لمجال تغير لون هذا الكاشف [6.2 – 4.4] .

التمرين (5) :

عند الدرجة 25°C نضع في كأس بيشر محلولاً للنشادر حجمه $V_1 = 20 \text{ mL}$ و تركيزه الابتدائي $C_1 = 0.1 \text{ mol/L}$ ثم نضع في سحاحة مدرجة محلولاً لحمض كلور الهيدروجين تركيزه الابتدائي C_2 . نسجل قيمة pH المزيج الابتدائي ثم نسكب تدريجياً الحمض على الأساس مع الرج المستمر و نقيس pH الوسط التفاعلي المتجانس من أجل كل حجم V_2 مضاف من محلول كلور الهيدروجين .
نسجل النتائج في جدول ، ثم نرسم البيان $\text{pH} = f(V_2)$ الذي يعبر عن تغيرات pH الوسط التفاعلي بدلالة حجم الحمض المضاف ، فنحصل على البيان الموضح في الشكل الآتي :



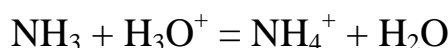
- 1- أكتب معادلة التفاعل المنمذج للمعايرة .
- 2- أذكر الثنائيات (أساس/حمض) الداخلة في التفاعل .
- 3- استنتج من البيان إحداثي كل من نقطة التكافؤ ، و نصف التكافؤ و كذا قيمة pH محلول النشادر الذي قمنا بمعايرته .
- 4- من النتائج المتحصل عليها :
أ- ما هي طبيعة الوسط التفاعلي عند التكافؤ .
ب- من بين الكواشف التي تضمنها الجدول التالي ما هو أنسب كاشف لهذه المعايرة ؟

الكاشف	أزرق البروموتيمول	الفينول فتالين	أحمر الميثيل
PH مجال تغير لونه	6.2 – 7.6	8.2 – 9.5	4.2 – 6.0

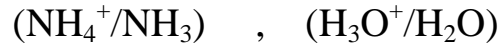
- ج- أوجد التركيز C_2 .
- د- أوجد ثابت الحموضة K_a للثنائية $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.

الأجوبة :

1- معادلة التفاعل الحادث :



2- الثنائيات (أساس/حمض) الداخلة في التفاعل :



3- إحدائي نقطة التكافؤ :

$$(V_{2E} = 10 \text{ mL} , \text{pH} = 5.8)$$

إحدائي نقطة نصف التكافؤ :

$$(V_2 = 5 \text{ mL} , \text{pH} = 9.2)$$

• pH محلول النشادر قبل المعايرة هو : pH = 10.6

4-أ- طبيعة الوسط التفاعلي عند التكافؤ :

7 < pH = 5.8 ، هذا يعني أن الوسط التفاعلي (المزيج) عند التكافؤ ذو طبيعة حمضية .
ب- الكاشف المناسب لهذه المعايرة هو أحمر الميثيل لأن مجال تغير لونه يتضمن قيمة الـ pH عند التكافؤ (pH = 5.8) .

ج- التركيز C_2 :

عند التكافؤ :

$$C_1 V_1 = C_2 V_{2E}$$

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_{2E}}$$

$$C_2 = \frac{0.1 \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 0.2 \text{ mol/L}$$

ب- ثابت الحموضة Ka للثنائية $(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$:

عند نصف التكافؤ : pH = pKa ومنه :

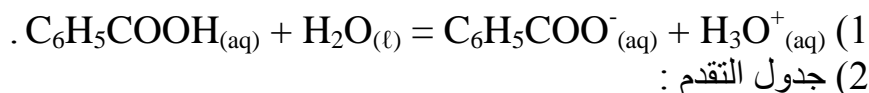
$$\text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.2 \rightarrow \text{Ka} = 10^{-9.2} = 6.31 \cdot 10^{-10}$$

تمارين مقترحة

التمرين (6): (بكالوريا 2008 – رياضيات) (الحل المفصل : تمرين مقترح 08 على الموقع)

- I- نأخذ محلولاً مائياً (S_1) لحمض البنزويك C_6H_5-COOH تركيزه المولي $C_1 = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. نقيس عند التوازن في الدرجة $25^\circ C$ ناقلية النوعية فنجدها $\sigma = 0.86 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$.
- 1- أكتب معادلة التفاعل المنمذج لتحول حمض البنزويك في الماء .
 - 2- أنشئ جدولاً لتقدم التفاعل .
 - 3- أحسب التراكيز المولية للأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول (S_1) عند التوازن .
تعطى الناقلية المولية للشاردة H_3O^+ و الشاردة $C_6H_5COO^-$:
 $\lambda(C_6H_5COO^-) = 3.24 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ، $\lambda(H_3O^+) = 35.0 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ (نهمل التشرّد الذاتي للماء) .
 - 4- أوجد النسبة النهائية τ_{1f} لتقدم التفاعل . ماذا تستنتج ؟
 - 5- أحسب ثابت التوازن الكيميائي K_1 .
- II- نعتبر محلولاً مائياً (S_2) لحمض الساليسيليك ، الذي يمكن أن نرمز له (HA) ، تركيزه المولي $C_1 = C_2$ و له $pH = 3.2$ في الدرجة $25^\circ C$.
- 1- أوجد النسبة النهائية τ_{2f} لتقدم تفاعل حمض الساليسيليك مع الماء .
 - 2- قارن بين τ_{1f} و τ_{2f} . استنتج أي الحمضين أقوى .

أجوبة مختصرة :



الحالة	التقدم	$C_6H_5COOH + H_2O$	$= C_6H_5COO^- + H_3O^+$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = CV$	زيادة
انتقالية	x	$CV - x$	زيادة
نهائية	x_f	$CV - x_f$	زيادة

$$[H_3O^+]_f = \frac{\delta}{\lambda(C_6H_5COO^-) + \lambda(H_3O^+)} = 0.225 \text{ mol/m}^3 = 2.25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad (3)$$

$$[HO^-]_f = 4.44 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L} , [C_6H_5COO^-]_f = 2.25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[C_6H_5COOH]_f = 9.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

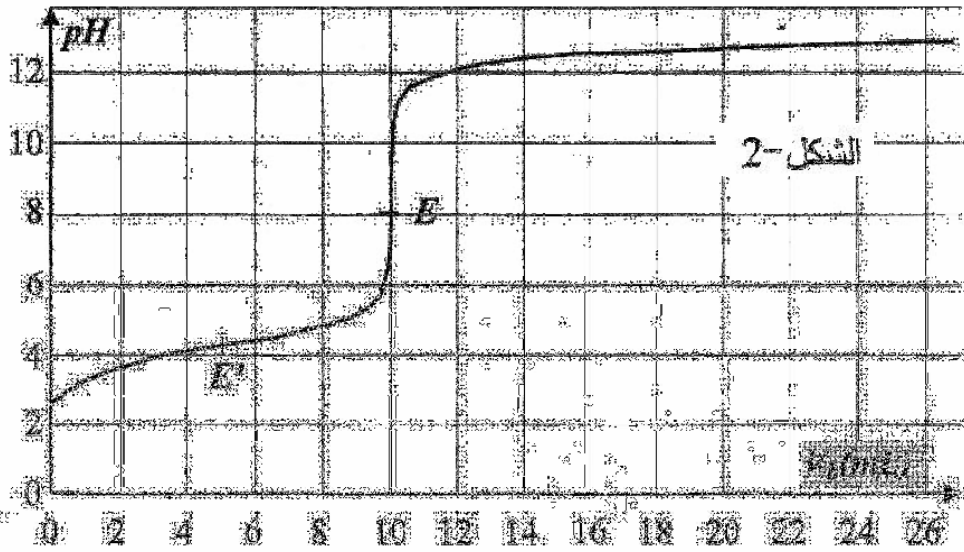
- (4) $\tau_{f1} = 2.25 \cdot 10^{-2}$ (2.25%) ، $\tau_{f1} < 1$ ، نستنتج أن انحلال الحمض C_6H_5COOH في الماء هو تفاعل غير تام و أن هذا الحمض C_6H_5COOH ضعيف .

$$K = 5.17 \cdot 10^{-6} \quad (5)$$

- II- (1) $\tau_{f2} = 6.30 \cdot 10^{-2}$ (6.3%) ، $\tau_{f2} > \tau_{f1}$ هذا يعني أن حمض الساليسيك تفككه أكبر من تفكك حمض البنزويك و عليه فحمض الساليسيك أقوى من حمض البنزويك .

التمرين (7) : (بكالوريا 2012 - علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 13 على الموقع)

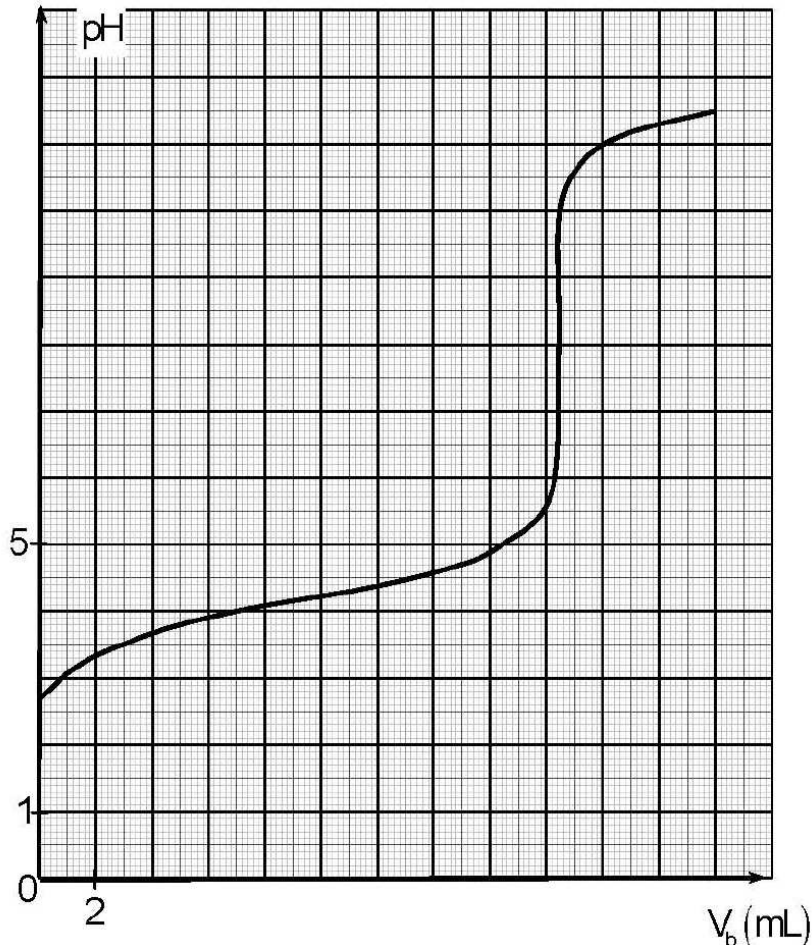
- تؤخذ كل المحاليل في 25°C .
 نحضر محلولاً S حجمه 500 mL بحل كتلة m من حمض البنزويك النقي $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ في الماء .
 1- اكتب معادلة انحلال حمض البنزويك في الماء .
 2- أعط عبارة ثابت الحموضة K_a للثنائية أساس/حمض .
 3- نعاير حجماً $V_a = 20 \text{ mL}$ من محلول حمض البنزويك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم $(\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})})$ تركيزه المولي $C_b = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$. المنحنى البياني (الشكل-2) يعطي تطور pH المزيج بدلالة حجم الصود المضاف V_b :



- أ- اكتب معادلة تفاعل المعايرة .
 ب- عين إحداثيات النقطتين E و E' من (الشكل-2) . ما مدلولهما الكيميائي .
 ج- جد التركيز المولي C_a لحمض البنزويك .
 د- احسب الكتلة m لحمض البنزويك النقي المستعملة لتحضير المحلول S .
 هـ- جد قيمة K_a للثنائية $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$.
 و- ما النوع الكيميائي الذي يشكل الصفة الغالبة في المزيج التفاعلي عند $\text{pH} = 6.0$ ؟
تعطى : $M(\text{C}) = 12 \text{ mol.L}^{-1}$ ، $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

التمرين (8) : (بكالوريا 2013 - علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 16 على الموقع)

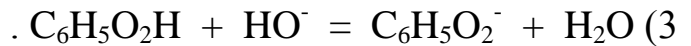
- نعاير حجماً : $V_a = 20 \text{ mL}$ من محلول مائي ممدد لحمض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ ، تركيزه المولي الابتدائي C_a بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي : $C_b = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ، و حجمه V_b .
 النتائج المتحصل عليها مكنت من رسم البيان $\text{pH} = f(V_b)$ (الشكل) .



- 1- ارسـم بـشـكـل تـخـطـيـطـي التـركـيـب التجـريـبي للمعـايـرة .
- 2- بـيـن كـيـف يـمـكـن تـحـقـيـق قـيـاس الـ pH لمـحـلـول .
- 3- اكـتـب مـعـادـلة تـفـاعـل المـعـايـرة .
- 4- حـدـد بـيـانـيـا :
أ- إـحـدـاثـيـتـي نـقـطـة التـكـافـؤ E ، ثـم احـسـب C_a .
ب- قـيـمـة الـ pK_a للثـنائـية (C₆H₅COOH_(aq)/C₆H₅COO⁻_(aq)) .
ج- قـيـمـة الـ pH مـن أـجـل : V_b = 0 . بـيـن أن حمـض البنـزويـك ضـعـيـف .

أجوبة مختصرة :

(2) نقوم بمعـايـرة مـقـيـاس الـ pH بـوضـعـه فـي مـحـلـول مـعـلـوم قـيـمـة الـ pH مـسـبـقـا ، نـخـرج المـسـبـار مـن المـحـلـول الخـاص ثـم نـقـوم بـتـنـظـيـفـه بـالمـاء المـقـطـر ، نـغـمـس المـسـبـار فـي المـحـلـول الـذي نـريـد قـيـاس الـ pH لـه ، نـرج المـحـلـول بـواسـطـة مـخـلاط مـغـنـاطـيـسي بـحـذر حـتـى لا يـلامـس المـسـبـار القـطـعـة المـغـنـاطـيـسيـة ، نـضع مـقـيـاس الـ pH فـي وـضـعـيـة "قـيـاس" ، ثـم نـنـتـظـر اسـتـقـرار القـيـمـة المـشـار إلـيـها ، عـند إـجـراء عـدة قـيـاسـات مـتـتـالـيـة يـجـب تـنـظـيـف المـسـبـار بـالمـاء المـقـطـر بـعـد كل قـيـاس ،



4- أ) (pH = 8 ، V_{bE} = 18.4 mL ، C_a = 9.2 . 10⁻² mol/L ، ب) pK_a = pH_{1/2E} = 4.2

ج) pH = 2.7 ، نحسب τ_f نجد : τ_f = 0.022 < 1 ← انحلال حمض البنزويك في الماء غير تام و بالتالي فهو ضعيف .