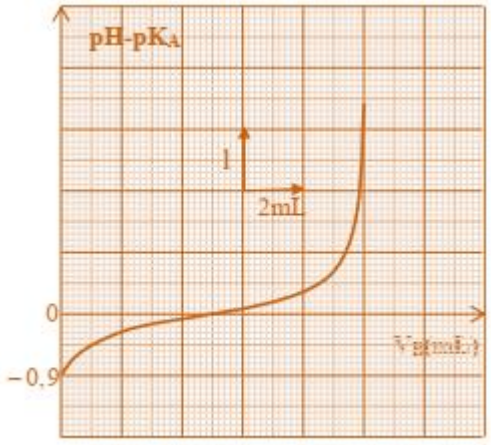
البيان 01:

$$pH - pKa = f(V_B)$$

أو $\log\frac{[A^-]_f}{[HA]_f} = f(V_B)$



تعيين الـ pKa :

$$pH - pKa = -0,9$$
$$pKa = pH + 0,9$$

pH قبل المعايرة .

تعيين الحجم المضاف عند التكافؤ:

عند نقطة نصف التكافؤ :

$$pH = pKa$$
$$pH - pKa = 0$$

نعين الحجم عند نقطة نصف التكافؤ بيانيا ثم نقوم بضرب القيمة في 2 .

تمرين (بكالوريا 2018 علوم تجريبية الجزء2)

نحضر محلول (S) بحل $n = 0,01mol$ من حمض الميثانويك النقي في حجم $V = 1L$ من الماء . قيست ناقليته النوعية في $25°C$ فوجدت $\delta = 0,049S.m^{-1}$.

1/ أ- أنشئ جدول تقدم التفاعل الحادث بين الحمض و الماء .

2/ب- أحسب التركيز المولي C_A للمحلول (S) وبين أن حمض الميثانوك ضعيف .

3/ ج- أحسب قيمة pH المحلول (S) .

2/ معايرة حجم $V_A = 10ml$ من المحلول (S) بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (Na^+, OH^-) تركيزه المولي C_B .

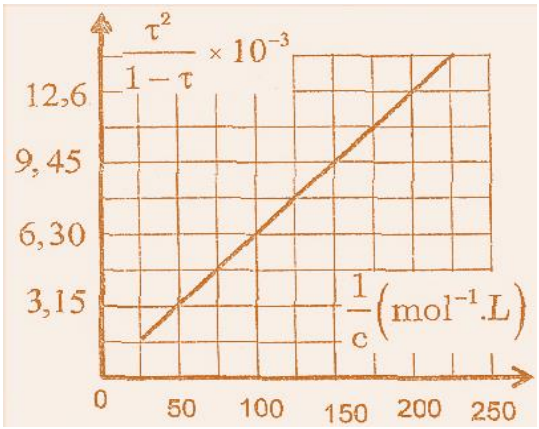
مكنت القياسات من رسم البيان $pH - pKa = f(V_B)$ الممثل اعلاه .

أ- أحسب قيمة pKa الثنائية $(HCOOH/HCOO^-)$

ب- جد التركيز المولي C_B .

البيان 02:

$$\frac{\tau_f^2}{1-\tau_f} = f\left(\frac{1}{C}\right)$$



نستخرج المعادلة البيانية : نصف البيان أولا

$$\frac{\tau_f^2}{1-\tau_f} = a\left(\frac{1}{C}\right) \dots\dots\dots (1)$$

نثبت العبارة :

(العلاقة 12 في ملف براهين الوحدة 04)

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

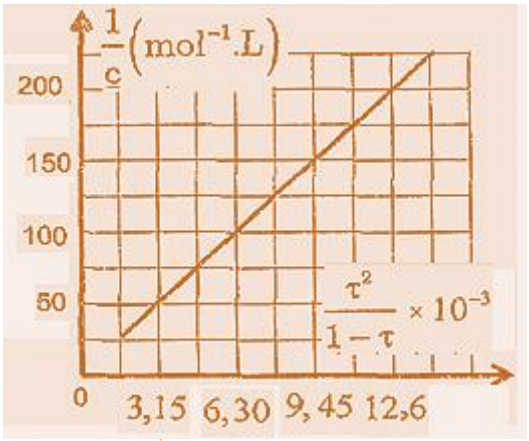
بضرب الطرفين في القيمة $\frac{1}{C}$ فنحصل على :

$$\frac{\tau_f^2}{1-\tau_f} = K_a\left(\frac{1}{C}\right) \dots\dots\dots (2)$$

بمطابقة(1) مع (2) نجد $K_a = a$

البيان 03:

$$\frac{1}{C} = f\left(\frac{\tau_f^2}{1-\tau_f}\right)$$



نستخرج المعادلة البيانية : نصف البيان أولا

$$\frac{1}{C} = a\frac{\tau_f^2}{1-\tau_f} \dots\dots\dots (1)$$

نثبت العبارة :

(العلاقة 12 في ملف براهين الوحدة 04)

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

بضرب الطرفين في القيمة $\frac{1}{K_a C}$ فنحصل على :

$$\frac{1}{C} = \left(\frac{1}{K_a}\right)\frac{\tau_f^2}{1-\tau_f} \dots\dots\dots (2)$$

بمطابقة(1) مع (2) نجد $K_a = \frac{1}{a}$

تمرين (بكالوريا 2009 علوم تجريبية)

محلول مائي لحمض الإيثانويك تركيزه المولي C مقدرا بـ mol/L.

1- أ/ اكتب معادلة التفاعل بين حمض الإيثانويك و الماء .

ب/ أنشئ جدولا لتقدم التفاعل الكيميائي السابق .

2- أ/ أوجد عبارة : $[H_3O^+]_f$ بدلالة C و τ_f .

ب/ بين أنه يمكن كتابة عبارة ثابت الحموضة K_a للثنائية $(HCOOH / HCOO^-)$ على الشكل :

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

نجد قيمة τ_f للتحول من أجل تراكيز مولية مختلفة C و ندون النتائج في الجدول التالي :

$C(mol/L)\times 10^{-2}$	17.8	8.77	1.78	1.08
$\tau(\times 10^{-2})$	1.0	1.4	3.1	4.0
$A = 1/C\,(L/mol)$				
$B = \tau^2/1-\tau$				

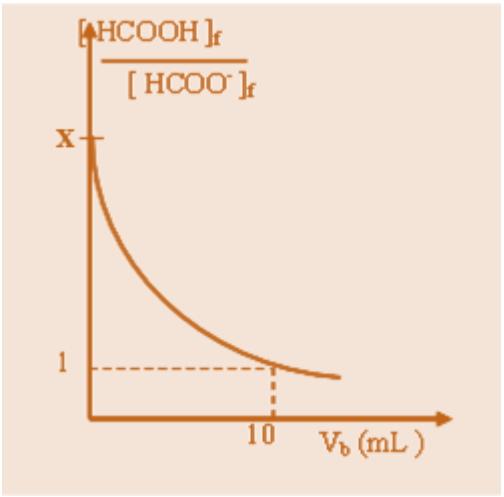
أ/ أكمل الجدول السابق، ومثل البيان: A = f(B)

جـ/ استنتج ثابت الحموضة للثنائية $(HCOOH/HCOO^-)$

البيان 04:

$$\frac{[HCOOH]_f}{[HCOO^-]_f} = f(V_B)$$

X عدد صحيح موجب .



حساب التركيز المولي C_a

نعلم أن :

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

و $[HCOO^-]_f = [H_3O^+]_f$

إذا :

$$[HCOOH]_f = C_a - [HCOO^-]_f$$

$$C_a = [HCOOH]_f + [HCOO^-]_f \dots\dots\dots (1)$$

ولدينا قبل بداية المعايرة

$$\frac{[HCOOH]_f}{[HCOO^-]_f} = X$$

$$\Rightarrow [HCOOH]_f = X[HCOO^-]_f = X10^{-pH} \dots . (2)$$

بتعويض (2) في (1) نجد :

$$C_a = X10^{-pH} + 10^{-pH}$$

تعيين الحجم المضاف عند التكافؤ :

عند نقطة نصف التكافؤ يكون $\frac{[HCOOH]_f}{[HCOO^-]_f} = 1$

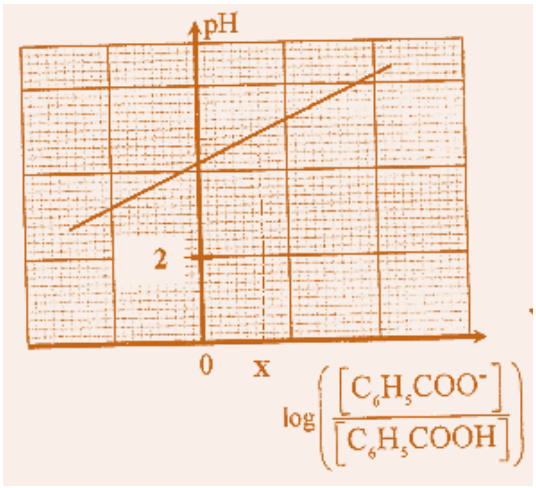
يقابلها بالإسقاط على محور الفواصل : $V_{E/2} = 10ml$

$$\Rightarrow V_E = 20ml$$

التمرين 09 (السلسلة 01)

البيان05:

$$pH = f\left(\log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COH]}\right)$$



تعيين ال pK_a

المعادلة البيانية :

$$pH = a\log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right) + b \dots \dots (1)$$

المعادلة الرياضية :

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right) \dots \dots (2)$$

بمطابقة نجد : (1) مع (2) نجد

$$a = 1$$

$$pK_a = b$$ (نقطة التقاطع مع محور التراتيب)

حساب C_a لمحلول (S) قيمة ال pH=:

$$C_a = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$$

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] = 10^{-pH}mol/L$$

$$\log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = X$$

$$\Rightarrow \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COH]} = 10^X$$

$$\Rightarrow [CH_3COOH] = \frac{[CH_3COO^-]}{10^X}$$

$$= [CH_3COO^-]10^{-X}mol/L$$

تمرين (بكالوريا 2009 علوم تجريبية بتصرف)

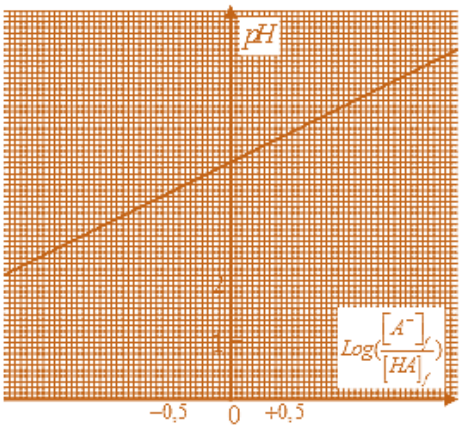
في حصة الأعمال التطبيقية ، طلب الأستاذ من تلامذته تحضير محاليل مائية لأحد الاحماض الصلبة HA بتراكيز مولية مختلفة و قياس pH كل محلول عند درجة الحرارة $25℃$ و رسم البيان $pH = f\left(Log\frac{[A^-]_f}{[AH]_f}\right)$ فتحصلوا على البيان (الشكل –) .

1 – أعط بروتوكولا تجريبيا توضح فيه كيفية تحضير محلولا للحمض AH الصلب تركيزه c و حجمه V .

2 – جِدْ عبارة pH المحلول المائي للحمض HA بدلالة pK_a للثنائية (HA/A^-) .

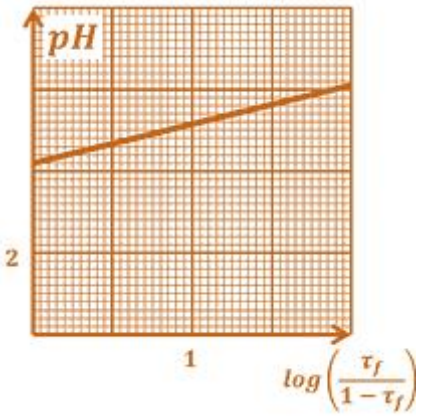
3 – أ - حدد بيانيا قيمة الثابت pK_a للثنائية (HA/A^-) ثم استنتج صيغة الحمض HA من الجدول التالي :

pK_a	الثنائية
3 ,8	$(HCOOH/HCOO^-)$
4,87	(CH_3COOH/CH_3COO^-)
4,2	$(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-)$



البيان06:

$$\text{pH} = f\left(\log\left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f}\right)\right)$$



تعيين ال pK_a

نكتب المعادلة البيانية :

$$\text{pH} = a\log\left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f}\right) + b \ldots\ldots (1)$$

المعادلة الرياضية :

$$\text{pH} = pK_a + \log\left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f}\right) \ldots\ldots (2)$$

(العلاقة 17 في ملف براهين الوحدة 04)

بمطابقة نجد : (1) مع (2) نجد :

$$a = 1$$

$pK_a = b$(نقطة التقاطع مع محور التراتيب)

حساب C من أجل قيمة ل τ_f:

$$\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C}$$

$$\Rightarrow C = \frac{10^{-pH}}{\tau_f}$$

في حالة التمديد نحسب التركيز المولي الابتدائي قبل التمديد باستعمال: $F = \frac{C_0}{C}$ حيث F معامل التمديد .

تمرين (بكالوريا 2016 رياضي + تقني رياضي)

تحتوي قارورة على محلول S_0 احمض عضوي HA تركيزه المولي C_0 .

1- أ- اكتب معادلة انحلال الحمض HA في الماء.

ب – أنشئ جدول التقدم لهذا التفاعل.

جـ - اكتب عبارة النسبة النهائية τ لتقدم التفاعل بدلالة pH المحلول و C_0 .

د – بين أن pH المحلول S_0 يعطى بالعبارة التالية: $pH = pKa + \log\left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f}\right)$

2- لغرض تحديد التركيز المولي C_0 لهذا الحمض والتعرف على صيغته ، نحضر مجموعة من المحاليل ممددة ومختلفة التراكيز المولية انطلاقا من المحلول S_0 . قياس الـpH لكل محلول سمح برسم بيان الدالة $pH = f\left(log\left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f}\right)\right)$

أ- اكتب عبارة الدالة الموافقة للمنحنى البياني.

ب-استنتج ثابت الحموضة Ka للثنائية (HA/A^-)

ج- حدد النوع الكيميائي الغالب في محلول للحمض HA من اجل $\tau_f = 0.4$.

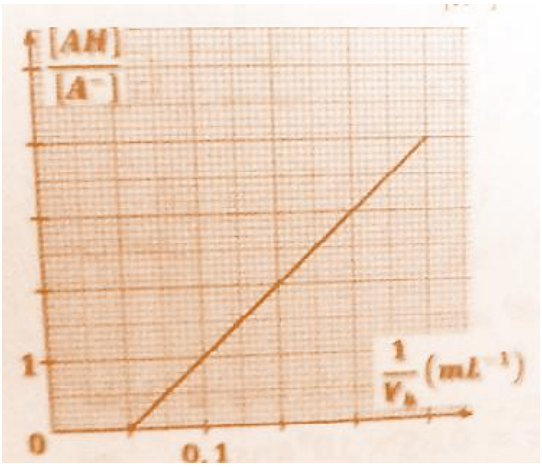
د- أعطى قياس لاحد المحاليل الممددة بـ 160 مرة القيمة $pH = 4.2$ ، احسب التركيز المولي C_0

ه- يبين الجدول التالي قيم الثابت pKa لبعض الثنائيات (HA/A^-) . تعرف على الحمض HA الموجود في القارورة .

pK_a	الثنائية
3 ,8	$(HCOOH/HCOO^-)$
4,8	(CH_3COOH/CH_3COO^-)
4,2	$(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-)$

البيان07:

$$\frac{[AH]}{[A^-]} = f\left(\frac{1}{V_B}\right)$$



تعيين الحجم المضاف عند التكافؤ :

عند نقطة نصف التكافؤ :

$$\frac{[AH]}{[A^-]} = 1$$

مثلا :البيان أعلاه : بالإسقاط :

$$\frac{1}{V_{BE/2}} = 0,1mL^{-1} \Rightarrow V_{BE/2} = \frac{1}{0,1}$$

$$\Rightarrow V_{BE/2} = 10mL$$

$$\Rightarrow V_{BE} = 2V_{BE/2} = 20mL$$