

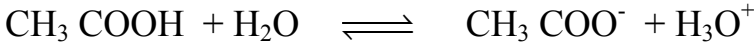
## الباب الثاني

### كيمياء الحمض - القاعدة Acid - Base Chemistry

يعرف الحمض: بأنه المانح للبروتون.

تعرف القاعدة: بأنها المكتسبة للبروتون.

مثال حمض الأسيتيك  $\text{CH}_3\text{COOH}$  يمكنه منح بروتون إلى الماء، ويعمل الماء كقاعدة:

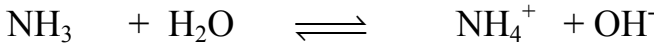


ACId      base                      acetate      hydronim

حمض      قاعدة                      أيون أسيتان      هيدرونيوم

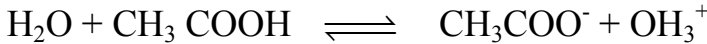
حمض متقارن      قاعدة متقارنة

يمكن للأمونيا ( $\text{NH}_3$ ) اكتساب بروتون من الماء وعناصر أخرى إذا تغيرت قاعدة والماء حيثئذ يمثل حمضًا. انظر التفاعل:

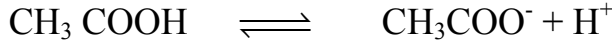


قاعدة      حمض                      حمض      قاعدة

وعليه يلاحظ أن الماء له ميل أن يكون مانحاً أو مكتسباً للبروتون، وهذه الصفة تجعله؛ إما قاعدة أو حمضاً. وبالتالي يتصرف على أنه متعادل مع العناصر الأخرى amphiprotic speues أو ompbalyte. كما يوجد العديد من العناصر التي تأخذ هذه الصفة والتفاعل مع الحمض مثل حمض الأسيتيك والماء.



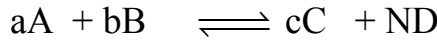
ويكتب بصورة مختصرة



وجود الماء غير مفهوم. H رمز للبروتون، وهو الهدف لمجموعة الهيدرونيوم  $\text{H}_3\text{O}^+$  وعدد أو تركيز أيون الهيدروجين كيميائي يكتب ثابت الاتزان كما يلي.  
انظر كتاب: أساسيات الكيمياء الفيزيائية. كذلك فإنه ثابت التآين للماء (الحاصل الأيوني للماء) الكتاب للمؤلف، وفيه مزيد من التفصيل.

كذلك الأحماض القوية - القواعد القوية

ثابت الاتزان لأي تفاعل يمكن أن يكتب بالصورة الآتية للتفاعل:



$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3 \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

أو بالصورة

$$K (\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3 \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad K(\text{H}_2\text{O}) \text{ ثابتة إذا}$$

وكذلك حاصل التآين للماء



$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

أو ثابت  $K[H_2O] = [H^+][OH^-]$

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

وبالتالي  $10^{-14} = K_w$

ولإيجاد  $[H^+]$  أو  $[OH^-]$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad \text{و} \quad [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

مثال:

احسب  $[H^+]$  عندما  $[OH^-] = 1.0$  ،  $10^{-7} \times 1.0$  ،  $1 \times 10^{-14}$  مول

من علامة الحاصل الأيوني للماء.

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

$$1 \times 10^{-14}$$

$$[H^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.0} = 1 \times 10^{-14} \text{ M}$$

وعندما تكون  $[OH^-] = 1 \times 10^{-7}$

$$[H^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-7}} = 1 \times 10^{-7}$$

وعندما تكون  $[OH^-] = 1 \times 10^{-14}$

$$[H^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-14}} = 1.0 \text{ M}$$

مثال: احسب قيمة  $[H^+]$  في محلول له  $PH = 4.76$

$$PH = -\log H^+$$

$$4.7 = -\log H^+$$

$$0.3 - 5.0 = -\lg H^+$$

$$(0.3 - 5.0) = H^+ \text{ مضاد اللوج}$$

$$\text{Antilog } 0.3 - (\text{antilog } 5.0) = H^+$$

$$2 \times 10^{-5} M = [H^+]$$

وإذا علم أن الماء متعادل وأن الحاصل الأيوني  $= 1 \times 10^{-14}$

إذاً:

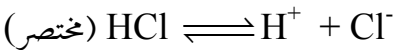
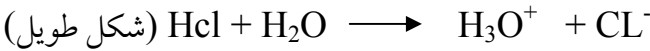
$$K_w = 1 \times 10^{-14} = \begin{matrix} [OH^-] \\ = 10^{-7} \end{matrix} \quad \begin{matrix} [OH^-] \\ 10^{-7} \end{matrix}$$

$$K_w = 14 = 7 + 7$$

$$PH + POH = 14$$

### الأحماض القوية:

الحمض القوي: هو جميع الأحماض غير العضوية، مثال HCl حيث إنه إذا وجد في الماء يعطي بسهولة بروتون . وفي التفاعل:



$$K_a = \frac{[H^+][Cl^-]}{[HCl]} = 100\%$$

و ثابت التآين

وأما بالنسبة للأحماض الضعيفة فيكون ثابت التأيين :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

ويوجد منبعان لأيون الهيدروجين. فحمض الهيدروكلوريك هو المنبع الكبير، وأما التفكك للماء فهو ضعيف.

فيكون:

$$[\text{H}^+] = (\text{H}^+) \text{ from HCl} + (\text{H}^+) \text{ From H}_2\text{O}$$

أي أن:

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}] + (\text{H}^+) \text{ from H}_2\text{O}$$

$$[\text{H}^+] = \text{CH Cl} + (\text{H}^+) \text{ from H}_2\text{O}$$

ويكون:

$$(\text{H}^+) \text{ من الماء} = [\text{OH}^-] \text{ . إذًا:}$$

$$[\text{H}^+] = \text{CHCl} + [\text{CH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = \text{CHCl} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

هذه المعادلة تعتبر معادلة رباعية، لذلك ليس من السهل حلها وطريقة التقارب المتتابع هي الأسهل في الاستخدام.

فأول تقريب:

$$[\text{H}^+] = \text{CHCl}$$

التقريب الثاني:

$$[\text{H}^+]'' = \text{CH Cl} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

والتقريب الثالث:

$$[H^+]''' = CHCl + \frac{K_w}{[H^+]''}$$

مثال: احسب PH لمحلول حيث  $0.1 M = CHCl$

التقريب الأول:

$$H^+ = CHCl = 1 \times 10^{-1} M$$

التقريب الثاني:

$$[H^+]'' = CHCl + \frac{K_w}{[H^+]'}$$

$$= 1 \times 10^{-1} + \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-1}} = 1 \times 10^{-1}$$
$$[H^+]'' = [H^+]'$$

إذن:

وعليه تكون التغطية التقريبية قد أعطت الهدف. إذاً:

$$PH = -Lg [H^+] = -\log 10^{-1} = 1.0$$

مثال: احسب PH لمحلول  $1 \times 10^{-7}$  مول لحمض HCl

التقريب الأول:

$$[H^+]'' = 1 \times 10^{-7} M$$

التقريب الثاني:

$$[H^+]''' = 1 \times 10^{-7} + \frac{1 \times 10^{-14}}{[1 \times 10^{-7}]} = 2 \times 10^{-7}$$

التقريب الثالث:

$$[H^+]'''' = 1 \times 10^{-7} + \frac{1 \times 10^{-14}}{2 \times 10^{-7}} = 1.5 \times 10^{-7}$$

التقريب الرابع:

$$[H^+]^{''''} = 1 \times 10^{-7} + \frac{1 \times 10^{-14}}{1.5 \times 10^{-7}} = 1.7 \times 10^{-7}$$

التقريب الخامس:

$$[H^+]^{''''} = 1. \times 10^{-7} + \frac{10^{-14}}{1.7 \times 10^{-7}} = 1.6 \times 10^{-7}$$

يلاحظ من العلامة التقريبية عند مرحلة التقريب الرابع متقاربة مع الخامس، وتكون الطريقة التقريبية قد أعطت الهدف، ويكون تركيز  $[H^+]$  هو ما بين:

$$1.6 \times 10^{-7} \text{ و } 1.7 \times 10^{-7}$$

يوجد حل عام لكل المعادلات الرباعية . حيث تعدل المعادلة أولاً إلى الحل في الشكل:

$$a \times^2 + b \times + C = 0$$

والرموز  $a, b, c$  ثوابت ، والرمز  $X$  متغير أو مجهول.

$$X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

وحيث إن الإجابة السالبة ليست ممكنة ، فتكون:

$$X = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad H^+ = CHCl + \frac{Kw}{[H^+]}$$

$$[H^+]^2 = CHCl [H^+] + Kw$$

$$[H^+]^2 - CHCl [H^+] - Kw = 0$$

$$a = 1$$

$$b = - CHCl = -1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$C = Kw = -1 \times 10^{-14} \text{ M, } x = [H^+]$$

(في المثال المناقش)

$$[H^+] = \frac{CH Cl + [CHCl]^{-4} (-K_w)^{\frac{1}{2}}}{2}$$

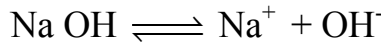
$$= \frac{1 \times 10^{-7} + [(1 \times 10^{-7})^2 + 4 \times 10^{-14}]^{\frac{1}{2}}}{2}$$

$$[H^+] = 1.6 \times 10^{-7}$$

$$\therefore PH = -\log [H^+] = -\log 1.6 \times 10^{-7} = 6.8$$

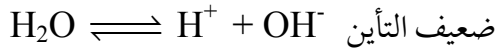
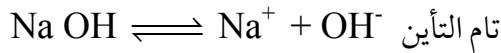
**القاعدة القوية:**

أيون الهيدروكسيد يعتبر قاعدة قوية في الماء، فمحاليل تلك المركبات  $LiOH$ ,  $KOH$ ,  $NaOH$  هي محاليل قوية القاعدة وتفكك  $NaOH$  في الماء تقريباً تفككاً تاماً.

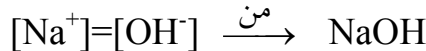
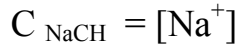


C  $NaOH$  = تركيز التحليل للمولات / لتر لهيدروكسيد الصوديوم

تعتبر التفكك لهيدروكسيد الصوديوم  $NaOH$  في الماء . كما يوجد اثنان من الاتزان مهمان هما:



وبسبب الاتحاد العنصري واحد لواحد للتفاعل الأول



كما يوجد نوعان لمنبع مجموعة أيون الهيدروكسيد في المحلول، من  $NaOH$  (عالية) والثانية

من الماء (ضعيفة أو منخفضة)، إذاً:





$$= [\text{Na}^+] + [\text{OH}^-] \text{form H}_2\text{O}$$

$$= C_{\text{NaOH}} + [\text{OH}^-] \text{form H}_2\text{O}$$

وبسبب الاتحاد العنصري واحد إلى واحد لتفكك الماء.

$$[\text{OH}^-] \text{form H}_2\text{O} = [\text{H}^+]$$

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}} + [\text{H}^+]$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

هذه المعادلة أيضًا رباعية الشكل وحلها ليس سهلاً، ولذلك تحل كما سبق بطريقة التقريب

المتتابع.

التقريب الأول:

$$[\text{OH}^-]' = C_{\text{NaOH}}$$

التقريب الثاني:

$$[\text{OH}^-]'' = C_{\text{NaOH}} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]'}$$

التقريب الثالث:

$$[\text{OH}^-]''' = C_{\text{NaOH}} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]''}$$

التقريب الرابع:

$$[\text{OH}^-]'''' = C_{\text{NaOH}} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]'''}$$

وهكذا.

مثال: احسب PH لمحلول حيث  $C_{NaOH} = 0.1M$

التقريب الأول:

$$[OH^-]' = C_{NaOH}$$

$$[OH^-]' = 1 \times 10^{-1}$$

التقريب الثاني:

$$[OH^-]'' = C_{NaOH} + \frac{K_w}{[OH^-]'}$$

$$[OH^-]'' = 1. \times 10^{-1} + \frac{10^{-14}}{1 \times 10^{-1}} = 1 \times 10^{-1}$$

$$[OH^+]' = [OH^-]''$$

إذًا:

والتقريب عندئذ يكون قد وصل إلى الفرض المطلوب وتكون:

$$POH = -\log [OH^-] = -\log 10^{-1} = 1$$

$$POH + PH = 14$$

$$PH = 14 - 1 = 13$$

مثال: احسب PH للمحلول تركيزه  $NaOH 1 \times 10^{-7}$

التقريب الأول:

$$[OH^-]' = 1 \times 10^{-7} C_{NaOH}$$

التقريب الثاني:

$$[OH^-]'' = C_{NaOH} + \frac{K_w}{[OH^-]'}$$

$$[OH^-]'' = 1 \times 10^{-7} + \frac{10^{-14}}{1 \times 10^{-7}} = 2 \times 10^{-7}$$

التقريب الثالث:

$$[\text{OH}^-]''' = 1 \times 10^{-7} + \frac{10^{-14}}{2 \times 10^{-7}} = 1.7 \times 10^{-7}$$

التقريب الرابع:

$$[\text{OH}^-]'''' = 1 \times 10^{-7} + \frac{10^{-14}}{1.7 \times 10^{-7}} = 1.6 \times 10^{-7}$$

إذًا:  $[\text{OH}^-]''' = [\text{OH}^-]''''$

ويكون تركيز القاعدة ما بين  $10^{-7} \times 1.6$ ،  $1.7 \times 10^{-7}$

ولذلك يمكن استخدام تقريبات عديدة بمعادلة واحدة رباعية:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = C_{\text{NaOH}} [\text{OH}^-] + K_w$$

$$[\text{OH}^-]^2 = C_{\text{NaOH}} [\text{OH}^-] - K_w = 0$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_{\text{NaOH}} + [C_{\text{NaOH}}^2 - 4(-K_w)]^{1/2}}{2}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1 \times 10^{-7} + [(1.0810^{-7})^2 + (4 \times 10^{-14})]^{1/2}}{2}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.6 \times 10^{-7} \text{ M}$$

وتكون

$$\text{POH} = 6.8$$

$$\text{PH} = 14 - 6.8 = 7.2$$

مسائل:

$$1 \times 10^{-4} \text{ M} = [\text{OH}^-] \text{ حيث } [\text{OH}^+] \text{ احسب تركيز}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / 10^{-4} = 10^{-10} \text{ M}$$

2- احسب PH في محلول حيث  $1 \times 10^{-8}$  ,  $1 \times 10^{-3} M = [H^+]$

$$PH = - \log 1 \times 10^{-3} = 3$$

$$PH = \log 1 \times 10^{-8} = 8$$

3- احسب قيم  $[H^+]$  إذا علم أن  $PH = 5$  ,  $4.3$  ,  $12.8$

$$5 = \log [H^+] = 1 \times 10^{-5}$$

$$4.3 = - \log [H^+] = 5.01 \times 10^{-5}$$

$$12.8 = - \log [H^+] = 1.58 \times 10^{-13}$$

4- احسب PH للمحلول  $1 \times 10^{-3} M$  ,  $1 \times 10^{-5} M$  في هيدروكسيد البوتاسيوم

$$PH = \log 10^{-3} = 3$$

$$\therefore PoH = 14 - 3 = 11$$

$$PH = - \log 1 \times 10^{-5} = 5$$

$$\therefore POH = 14 - 5 = 9$$

5- احسب PH لمحلول حمض بإذابة 0.2 جرام من حمض النيتريك في الماء ثم خفف

حتى 500 مليلتر

أولاً: حساب تركيز حمض النيتريك  $C_{HNO_3}$

$$\text{عدد مولات حمض النيتريك} = \frac{0.2}{63.01} = 3.2 \times 10^{-3} \text{ مول}$$

$$\text{تركيز الحمض في الحجم} = \frac{3.2 \times 10^{-3}}{500 \times 10^{-1} L} = 6.4 \times 10^{-3} \text{ مول}$$

ولنبداً في التقريب :

التقريب الأول:

$$[H^+] = C_{HNO_3} = 6.4 \times 10^{-3} M$$

التقريب الثاني:

$$[H^+] = 6.4 \times 10^{-3} + \frac{10^{-14}}{6.4 \times 10^{-3}} = 6.4 \times 10^{-3}$$

إذًا: التقريب الأول متقارب من الثاني.

ويكون

$$\text{pH} = \log 6.4 \times 10^{-3} = 2.194$$

6- احسب PH لمحلول حضر يتخفيف 10 مليلتر من 0.09M هيدروكسيد صوديوم إلى 500.0 مليلتر.

أولًا: حساب  $C_{\text{NaOH}}$  ، متذكرا من الاتحاد العنصري أن:

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$
$$M_2 = \frac{0.094 \times 10.0}{500} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

ولنبداً التقريب

$$(\text{التقريب الأول}) [\text{OH}^-]' = C_{\text{NaOH}} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$(\text{التقريب الثاني}) [\text{OH}^-]'' = C_{\text{NaOH}} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]'}$$
$$= 1.9 \times 10^{-3} + \frac{10^{-14}}{1.9 \times 10^{-3}} = 1.9 \times 10^{-3}$$
$$[\text{OH}^-]' = [\text{OH}^-]''$$

يلاحظ أن التقريب الأول مساوٍ للثاني.

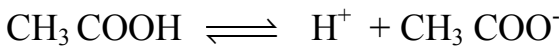
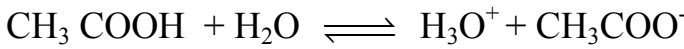
إذًا:

$$\text{PoH} = -\log 1.9 \times 10^{-3} = 2.72$$

$$\text{PH} = 14 - 2.72 = 11.28$$

### الأحماض الأحادية الضعيفة:

من المعلوم أن:



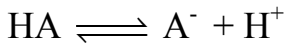
$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

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

أو

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

وإذا علمت أن:



التركيز

$$HA = CHA$$

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

$CHA =$  التركيز بالمول لكل لتر للحمض HA المضاف للمحلول. هذا يعطي التركيز للحمض غير المتفكك.

$CA =$  التركيز بالمول لكل لتر للأسينات المضاف إلى المحلول، هو يعطي دلالة على الجزء المتفكك إلى الوسط.

والمعادلة الأخيرة هي معادلة الكتل المتزنة.

وتوجد معادلة أخرى تعرف بمعادلة الشحنة المتزنة، وهي موضوعة على مجموع الشحنات الموجبة في المحلول والتي تساوي مجموع الشحنات السالبة في الوسط

الشحنة السالبة



$$H^+ = [OH^-] + [A^-]$$

$$[A^-] = [H^+] - [OH^-]$$

الشحنة الموجبة



ولتذكر المعادلة:

$$[HA] = C_{HA} - [A^-]$$
$$[HA] = C_{HA} - [H^+] + [OH^-]$$

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

$$[H^+] = K_a \frac{C_{CHA} - [H^+] + [OH^-]}{H^+ - [OH^-]} \quad \text{بالتعويض}$$

$$K_w = [H^+] [OH^-]$$

$$[OH^-] = K_w [H^+]$$

إذاً:

$$[H^+] = K_a \frac{CHA - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]}}{[H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}}$$

وبالتالي يوجد متغير واحد فقط، وهو أيون الأيدروجين  $[H^+]$ ، ولحل هذه المعادلة يجب توفر عدة متطلبات وهي:

$$K_w / [H^+] = [OH^-]$$

في الوسط الحمضي أي أن:

$$[H^+] \gg [OH^-]$$

$$[H^+] = \frac{CHA - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]}}{[H^+] - K_w / [H^+]} \quad \text{إذاً:}$$

لنتول المعادلة إلى:

$$[H^+] = ka \frac{(CHA - [H^+])}{[H^+]}$$

$$[H^+]^2 = ka (CHA - [H^+])$$

ولتقف عند هذه المعادلة الرباعية ونقوم بعمل عدة عمليات تقريبية لنحصل على قيمتين لأيون الأيدروجين  $[H^+]$ ، ومتقاربين في القيمة، إذًا: من المعادلة الأخيرة التربيعية.

$$[H^+] = ka (CHA - [H^+])^{1/2}$$

التقريب الأول:

$$[H^+] = \sqrt{KaCHA}$$

$$CHA \gg H^+$$

ولتقريب المهمة نفترض أن:

التقريب الثاني:

$$[H^+] = [Ka (CHA - [H^+])]^{1/2}$$

التقريب الثالث:

$$[H^+] = [Ka (CHA - [H^+])]^{1/2}$$

مثال: لو علم أن:

$$CHA = 1 \times 10^{-2} M \quad , \quad ka = 1 \times 10^{-5}$$

احسب PH:

التقريب الأول:

$$[H^+] = \sqrt{KaCHA} = \sqrt{1 \times 10^{-5} \times 1 \times 10^{-2}} \\ = 3.2 \times 10^{-4} M$$

التقريب الثاني:

$$[H^+] = [Ka (CHA - [H^+])]^{1/2}$$



$$= \sqrt{(1 \times 10^{-5})(1 \times 10^{-2}) - 3.2 \times 10^{-4}}$$

$$= 3.1 \times 10^{-4}$$

التقريب الثالث:

$$[H^+]''' = 3.1 \times 10^{-4} M$$

يلاحظ أن التقريب الثاني والثالث متقاربان.

مثال: لو أن:

$$CHA = 1 \times 10^{-5} M \quad , \quad ka = 1 \times 10^{-5}$$

التقريب الأول:

$$[H^+]'' = \sqrt{KaCHA} = \sqrt{10^{-5} \times 10^{-5}}$$

$$= 10^{-5}$$

التقريب الثاني:

$$[H^+]'' = \sqrt{10^{-5} \times 10^{-5} - 10^{-5}} = OM$$

حيث الرقم غير مقبول.

وعليه يجب أخذ المعادلة الرباعية:

$$[H^+] = \sqrt{KaCHA - H^+}$$

$$[H^+]^2 = kaCHA - Ka[H^+]$$

$$[H^+]^2 + ka[H^+] - ka[CHA] = 0$$

$$[H^+] = \frac{[Ka^2 + 4kaCHA - ka]^{1/2}}{2}$$

$$= \frac{-1.0 \times 10^{-5} + (1.0 \times 10^{-5})^2 + 4(1.0 \times 10^{-5})(1 \times 10^{-5})}{2}$$

$$= 6.2 \times 10^{-6} M$$

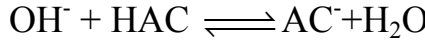
وتكون PH إذًا:  $pH = -\log 0.2 \times 10^{-6} = 5.21$

## الأحماض الضعيفة المنظمة أحادية البروتون:

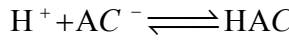
يحضر المحلول المنظم، بخلط حمض ضعيف مع ملح الحمض. وهذا المنظم مهم جداً في المعامل التحليلية وفي العمليات الحيوية.

مثال: نفترض منظمًا حضر من حمض الأسيتيك ليأخذ الرمز [HAC]، وبالنسبة لأسيتان الصوديوم NaAc.

فلو أضيف هيدروكسيد الصوديوم - ملح قوي - إلى المنظم فإنه يتفاعل مع الحمض HAC، وبالتالي يرتفع الرقم الأيدروجيني إلى أعلى.



ولو أضيفت القاعدة القوية إلى الماء، فإنه يلاحظ تغير في PH، ولو أضيف حمض قوي إلى المحلول المنظم، فإنه يلاحظ تفاعل  $\text{AC}^-$  مع البروتون، وأيضًا يتغير الرقم الأيدروجيني.



وكذلك لو أضيف إلى الماء، يلاحظ تغير في PH.

لنأخذ تلك المعادلة ماثلة للحمض الضعيف:

$$\text{H}^+ = \text{Ka} \left[ \frac{\text{HA}}{\text{A}^-} \right]$$

ولو أن المنظم حضر بمحلول من HA وملحه MaA، نلاحظ وجود تلك الرموز.

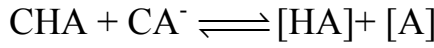
$$\text{CHA} = \text{تركيز الحمض HA}.$$

$$\text{CHA} = \text{عدد مولات HA المضافة بالتر للمحلول}.$$

$$\text{CA} = \text{تركيز الملح A}.$$

$$\text{CA} = \text{عدد المولات لأسيتان الصوديوم NaH المضافة لكل لتر من المحلول}.$$

بسبب HA،  $\text{A}^-$  يمكن تكوينها من كل من HA،  $\text{A}^-$  فتكون:



والمعادلة الأخيرة هي معادلة الكتل المتزنة، والآن يمكن كتابة معادلة الشحنة المتزنة

كالتالي:

الأيونات السالبة

الأيونات الموجبة



$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$\text{CA}^- = [\text{Na}^+]$$

$$\text{CA}^- + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{A}^-] \equiv \text{CA}^- + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

هذه المعادلة لإيجاد  $[\text{A}^-]$ .

والآن نعيد ترتيب معادلة الكتل المتزنة كما يلي:

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

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} + C_{\text{A}^-} - (C_{\text{A}^-} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-])$$

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]$$

وبالاستبدال المعادلة  $[\text{A}^-]$  والمعادلة  $[\text{HA}]$  في المعادلة الرئيسية يكون:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{HA}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{C_{\text{A}^-} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}$$

هذه المعادلة في المتناول، ولكن من الصعب حلها، ولذا يجب أخذ عمليات تقريبية كالتالي:

$$C_{\text{HA}} \gg (-\text{H}^+ + K_w/\text{H}^+)$$

$$C_{\text{A}^-} \gg (\text{H}^+ - K_w/\text{H}^+)$$

إذًا:

$$[H^+] = k_a \frac{[CHA]}{[CA^-]}$$

ويتم التعيين؛ إما المنظم حمضي أم قاعدي:

$$[H^+][OH^-] = k_w$$

$$[OH^-] = k_w/[H^+]$$

فلو أن  $[H^+] < [OH^-]$  أو  $[H^+] > [OH^-]$

قاعدي

حمضي

التقريب الثاني

التقريب الثاني

$$[H^+] = k_a \left( \frac{CHA + k_w / [H^+]}{CA^- - k_w / [H^+]} \right), = k_a \left( \frac{CHA - [H^+]}{CA^- + [H^+]} \right)$$

التقريب الثالث

التقريب الثالث

ويأخذ المقدار  $[H^+]$  ثم بالاستبدال.

ولو أن  $H^+ = [OH^-]$ ، نأخذ السبيل التالي:

التقريب الثاني

التقريب الثاني

$$[H^+] = k_a \left( \frac{CHA - [H^+] + \frac{k_w}{[H^+]}}{CA^- + [H^+] / \frac{k_w}{[H^+]}} \right)$$

التقريب الثالث:

$$[H^+] = k_a \left( \frac{CHA - [H^+] + k_w / [H^+] }{CA^- + [H^+] - k_w / [H^+] } \right)$$

كما يمكن اشتقاق المعادلة التالية، وهي الأهم في المحاليل المنظمة لناخذ الاشتقاق التالي:

$$[H^+] = k_a \frac{HA}{CA^-}$$

$$\text{Log } [H^+] = \text{log } k_a + \text{log } \frac{CHA}{CA^-}$$

$$-\log [H^+] = -\log k_a + \log \frac{CA^-}{CHA}$$

$$PH = pka + \log CA^- /CHA$$

هذه المعادلة تعرف بمعادلة هندرسون - هاسولبالش

Henderson – Hasselbalch

مثال: احسب PH لمحلول منظم مخضر من 0.01M لحمض HA، 0.1M من NaH في

لتر ماء، وكانت  $1 \times 10^{-5} = k_a$

التقريب الأول:

$$[H^+] = K_a \frac{CHA}{CA^-} = 1 \times 10^{-5} \times \frac{1 \times 10^{-2}}{1 \times 10^{-1}}$$

$$= 1 \times 10^{-6} M$$

$$[OH^-] = K_w/[H^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{10^{-6}} = 1 \times 10^{-8} M$$

$$[H^+] > [OH^-]$$

التقريب الثاني:

$$[H^+] = k_a \frac{CHA - [H^+]}{CA^- - [H^+]}$$

$$[H^+] = 10^{-5} \frac{1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-6}}{1 \times 10^{-1} + 1 \times 10^{-6}}$$

$$= 1 \times 10^{-6} M$$

$$[H^+] = [H^+]$$

$$PH = -\log (1 \times 10^{-6}) = 6.0$$

مثال:

حضر واحد لتر من حمض الأسيتيك تركيز: 0.1 مولار - أسيتان

$$k_a = 1.8 \times 10^{-5} \quad PH = 4.74$$

احسب  $H^+$  من PH.

$$PH = 4.74 \quad \text{عموما}$$

أولاً: المحلول 0.1 مولار تبين أن:

$$CHAc + CAc^- = 0.1 M$$

$$4.74 = -\log [H^+]$$

$$[H^+] = 1.82 \times 10^{-5}$$

ثانياً:

$$[H^+] = 10^{-4.74} = 1.82 \times 10^{-5} = ka \frac{CHA}{CAc^-}$$

$$\frac{CHAc}{CAc^-} = \frac{[H^+]}{Ka}$$

$$\frac{CHAc}{CAc^-} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{1.8 \times 10^{-5}} = 1$$

$$CHAc = CAc^-$$

ولكن:

$$CHAc + CAc^- = 0.1$$

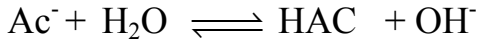
وبالتعويض عن أي منها نحصل على:

$$CAc^- = 0.05 M \quad \text{و} \quad CHAc = 0.05 M$$

إذا هذا المنظم يكتسب تركيز موحداً من الحمض والقاعدة بتركيز 0.05، ويكتسب PH=4.74. ومن المهم أن نلاحظ أن الأحادي البروتون للحمض الضعيف حيث PH = PKa, CAc<sup>-</sup>

ولو أضيف إلى المنظم السابق واحد لتر ماء آخر، أي خفف، حيث يصبح التركيز لكل من الحمض والملح 0.025M، وأيضا PH ثابتة عوض في معادلة هندرسون، وكذلك نلاحظ أن PH = PKa.

وعندما يذاب أي ملح لحمض ضعيف في الماء بدون أية إضافة للحمض الضعيف، فإن المحلول حينئذ سيكون بعيداً عن مرحلة التعادل وسيكون الوسيط قاعدي الصفة. انظر المعادلة:



هذا التحلل يعرف بانغلاق الماء، وثابت التحلل يعرف بـ (Khy) وتكون على النحو

التالي:

$$\text{Khy} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$

وببساطة لحساب قيمة ثابتة التحلل (Khy) نضرب Khy بواحد

$$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = 1$$

$$khy = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-][\text{HAc}]}{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}$$

$$\text{Kw} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$ka = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$\text{Khy} = \text{kw}/ka = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$

لحساب [OH]:

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{kw} [\text{Ac}^-]}{ka[\text{HAc}]}$$

وقيمة كلاً من [AC<sup>-</sup>]، [HAc] يجب تعيينها بمعادلات الشحنة والكتلة المتزنة، والتي

يجب أن تكتب أولاً:

اتزان الكتل

$$\text{CAc}^- = [\text{Ac}^-] + [\text{HAc}]$$

$$\text{HAc} = \text{CAc}^- - \text{Ac}^-$$

أيون سالب



أيون موجب



اتزان الشحنات

$$\text{Na}^+ + [\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$C\text{Ac}^- = \text{Na}^+$$

$$C\text{Ac}^- + [\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{Ac}^-] = C\text{Ac}^- + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

متذكرين أن:

$$\text{HAc} = C\text{Ac}^- - [\text{Ac}^-]$$

بالاستبدال في المعادلة السابقة عن  $[\text{Ac}^-]$

$$[\text{HAc}] = C\text{Ac}^- - (C\text{Ac}^- + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-])$$

$$[\text{HAc}] = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

استبدال الأجزاء الجديدة في المعادلة:

$$[\text{OH}^-] = \frac{k_w}{k_a} \frac{C}{\text{HAc}}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{k_w}{k_a} \frac{C\text{Ac}^- + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{k_w}{k_a} \frac{C\text{Ac}^- + \frac{k_w}{[\text{OH}^-]} - [\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] - \frac{k_w}{[\text{OH}^-]}}$$

والمعادلة الأخيرة متغيرة، وحلها ليس سهلاً. ولا بد من عمل بعض التقريبات أولاً

ليكون المحلول قاعدياً، وهذا يعني أن:

$$\text{OH}^- \gg \frac{k_w}{\text{OH}^-} \text{ أو } \text{OH}^- \gg \text{OH}^+$$



إذاً:

$$[\text{OH}^-] = \frac{k_w C_{\text{Ac}^-} - [\text{OH}^-]}{k_a}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{k_w}{k_a} (C_{\text{Ac}^-} - [\text{OH}^-])$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{k_w}{k_a} (C_{\text{Ac}^-} - [\text{OH}^-])}$$

والمعادلة الأخيرة يمكن حلها بالمعادلة الرباعية أو بعمل بعض التقريبات كما يلي:

التقريب الأول:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{k_w}{k_a} C_{\text{Ac}^-}}$$

التقريب الثاني:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{k_w}{k_a} (C_{\text{Ac}^-} - [\text{OH}^-])}$$

التقريب الثالث:

$$[\text{OH}^-]''' = \frac{k_w}{k_a} \sqrt{(C_{\text{Ac}^-} - [\text{OH}^-])''}$$

مثال:  $1.6 \times 10^{-5}$  هي قيمة ثابت التأين لحمض الأسيتيك . احسب PH لمحلول

تركيزه 0.1M في أسيتان الصوديوم.

التقريب الأول:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{k_w}{k_a} C_{\text{Ac}^-}}$$

$$= \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \cdot 0.1} = 7.4 \times 10^{-6} \text{ M}$$

التقريب الثاني :

$$= \left[ \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} (0.1 - 7.4 \times 10^{-6}) \right]^{1/2}$$

$$= 7.4 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{OH}]' = [\text{OH}]'' \quad \text{وهنا نلاحظ:}$$

$$\text{POH} = \log 7.4 \times 10^{-6} = 5.13$$

$$\text{PH} = 14 - 5.13 = 8.87$$

### دوال التوزيع:

في الوقت الحاضر، من السهل قياس PH - بواسطة جهاز أميتر وأقطاب . وعموما فإنه قبل الشروع في عملية القياس، يجب اتخاذ بعض الظروف.

1- حمض ضعيف.

2- تركيز كل من الحمض والأيون  $\text{CA} =$

3- مجموع تراكيز الاتزان لكل الاتزان  $\text{CA} =$

$\text{CA} = [\text{HA} + \text{A}^-]$  وليس من الضروري أن  $\text{CA} = \text{CA}^-$ ، ولا  $\text{CA} = \text{CHA}$ .

بعد ذلك نعين:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \frac{[\text{HA}]}{\text{CA}}$$

وكذلك:

$$\alpha_1 = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \frac{[\text{A}^-]}{\text{CA}}$$

وإيجاد  $[\text{HA}]$ ،  $[\text{A}^-]$  من الممكن لو  $\text{CA}$ ،  $\alpha_0$ ،  $\alpha_1$  معلومة.

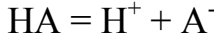
$$[HA]' = \alpha_0 C A$$

$$[A^-] = \alpha_1 C A$$

وأيضاً  $\alpha_0, \alpha_1$  يمكن التعبير عنها في الأجزاء  $[H^+]$ ،  $[ka]$  معلومتين

$$\alpha_0 = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]}$$

وبالنسبة لـ HA



$$ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, [A^-] = \frac{ka[HA]}{[H^+]}$$

Or

$$\alpha_0 = \frac{[HA]}{[HA] + \frac{ka[HA]}{[H^+]}} = \frac{[HA]}{[HA](1 + \frac{ka}{[H^+]})}$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \frac{ka}{[H^+]}} = \frac{[H^+]}{[H^+] + ka}$$

وعن  $\alpha_1$

$$\alpha_1 = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]}, [HA] = \frac{[H^+][A^-]}{ka}$$

$$\alpha_1 = \frac{[A^-]}{[\frac{[H^+][A^-]}{ka}] + [A^-]} = \frac{ka}{[H^+] + ka}$$

Ka

مثال: حمض البنزويك  $(HB_2) C_6H_5COOH$  - له ثابت تأين Ka

$$= 6.3 \times 10^{-5} . احسب قيم كل من  $HB_2$ ،  $B_2$  في محلول تركيزه .$$

$$PH = 4.0 , 0.1M$$

$$PH = 4.0$$

عند

$$H^+ = 1 \times 10^{-4} M$$

$$CB_2 = 0.1 M$$

$$HB_2 = \alpha_0 C B_2$$

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]}{[H^+] + ka}$$

$$\alpha_1 = \frac{1 \times 10^{-4}}{1 \times 10^{-4} + 6.3 \times 10^{-5}} = 0.61$$

$$[HB_2] = \alpha_0 \times C B_2$$

$$= 0.61 \times 0.1$$

$$= 0.061$$

$$[B_2^-] = \alpha_1 \cdot C B_2$$

$$\alpha_1 = \frac{ka}{[H^+] + ka} = \frac{6.3 \times 10^{-6}}{1 \times 10^{-4} + 6.3 \times 10^{-5}} = 0.39$$

$$B_2 = 0.39 \times 0.1 = 0.039M$$

لاحظ أن :

$$\alpha_0 + \alpha_1 = 1.6$$

$$HB_2 + B_2^- = 0.1 = C B_2$$

مسائل:

1- حمض البيوتريك له ثابت تأين  $ka = 1.48 \times 10^{-5}$  . احسب PH لمحلول تركيزه  $0.001M$

محاولة الطرق التقريبية المتعاقبة:

$$[H^+]^1 = \sqrt{kaCHBu} = [(1.48 \times 10^{-5})(1 \times 10^{-3})]^{1/2} = 1.2 \times 10^{-4} M$$

$$[H^+]^2 = (kaCHBu - [H^+]^1)^{1/2} = [(1.48 \times 10^{-5})(1 \times 10^{-3} - 1.2 \times 10^{-4})]^{1/2} \\ = 1.1 \times 10^{-4} M$$

$$[H^+]^3 = (kaCHBu - [H^+]^2)^{1/2} = [(1.48 \times 10^{-5})(1 \times 10^{-3} - 1.1 \times 10^{-4})]^{1/2}$$

$$[H^+]^2 = [H^+]^3$$

$$\therefore PH = -\log(1.1 \times 10^{-4}) = 3.94$$

2- حمض النيتروز  $HNO_2$  له ثابت تأين  $ka = 5.1 \times 10^{-4}$ ، احسب PH لمحلول  $1 \times 10^{-4}$  في حمض النيتروز.

التقريب الأول:

$$[H^+]^1 = (kaCHNO_2)^{1/2} = [(5.1 \times 10^{-4})(1 \times 10^{-4})]^{1/2} = 2.2 \times 10^{-4}$$

$$[H^+]^2 = [(5.1 \times 10^{-4})(1 \times 10^{-4} - 2.2 \times 10^{-4})]^{1/2} \\ = [(5.1 \times 10^{-4})(-1.2 \times 10^{-4})]^{1/2}$$

هذا الجذر التربيعي يعتبر تخيلياً وهنا طريقة التقريب المتعاقب لا تطبق هنا. وتستخدم

المعادلة الرباعية:

$$[H^+]^2 = (ka(CHNO_2 - [H^+]))^{1/2}$$

$$[H^+]^2 = ka(CHNO_2 - [H^+])$$

$$H^2 + ka[H^+] - kaCHNO_2 = 0$$

$$H^+ = \frac{-ka + \sqrt{(ka)^2 + 4kaCHNO_2}}{2}$$

$$= \frac{-5.1 \times 10^{-4} [(5.1 \times 10^{-4})^2 + 4(5.1 \times 10^{-4})(1 \times 10^{-4})]^{1/2}}{2}$$

$$H^+ = 8.6 \times 10^{-5} M$$

$$PH = 4.06$$

3- احسب PH لمحلول من حمض الأسيتيك هو 0.03M ، وتركيز أسيتان الصوديوم

$$Ka = 1.8 \times 10^{-5} \text{ وثابت التأيّن } 0.02M$$

التقريب الأول:

$$[H^+]' = ka \frac{CHAc}{C Ac^-} - 1.8 \times 10^{-5} \frac{3 \times 10^{-2}}{2 \times 10^{-2}} = 2.7 \times 10^{-5} M$$

$$[H^+]'' = ka \left( \frac{CHAc - [H^+]'}{C Ac^- + [H^+]'} \right) = 1.8 \times 10^{-5} \left( \frac{3 \times 10^{-2} - 2.7 \times 10^{-5}}{2 \times 10^{-2} + 2.7 \times 10^{-5}} \right)$$

$$= 2.7 \times 10^{-5} M$$

$$[H^+]' = [H^+]'' \quad \text{إذًا:}$$

يلاحظ أن الوسط حامضي:

$$PH = 2.7 \times 10^{-5} = 4.57$$

4- احسب PH المحضر من المسألة (3) ، ولكن بأخذ 200 مل ثم تخفيفه إلى 500 مل.

لنتذكر قانون التخفيف:

$$n_1 \times v_1 = n_2 \times v_2$$

$$200 \times 0.03 = 500 \times n_2 \quad \text{للحمض}$$

$$200 \times 0.02 = 500 \times n_2 \quad \text{للملح}$$

ويكون التركيز لكل منهما بالنسبة السابقة في المسألة (3) ، وعليه لا يتغير ثابت التأيّن .

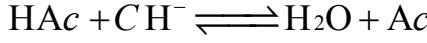
ويأجاء ما تم على ما سبق نحصل على نفس النتيجة هنا وتكون:

$$[H^+] = 2.7 \times 10^{-5} = 4.53$$

5- احسب PH لحجم 200 مل للمسألة (3) بعد إضافة  $1 \times 10^{-4}$  مول من هيدروكسيد الصلب، مفترضاً أن الحجم لم يتغير.

وهنا يجب أن نربط الاتحاد العنصري مع حساب الاتزان.

فالتفاعل هنا هو حدوث تفاعل بين القلوي (NaOH) وبين الحمضي ( $CH_3COOH$ ) تبعاً لتلك المعادلة:



ونفترض أن التفاعل قد وصل إلى النهاية

عدد مولات  $OH^-$  المضافة = عدد مولات الأسيان المتكونة بعد الإضافة =  $1 \times 10^{-4}$  مول

عدد مولات الحمض في اليسار + عدد مولات الأسيان المتكونة

$$= 4 \times 10^{-3} = (1 \times 10^{-4}) + (2 \times 10^{-1} \times 2 \times 10^{-2})$$

$$CAc^- = \frac{\text{عدد مولات } AC^-}{\text{حجم المحلول الكلي}} = \frac{4 \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-1}} = 2 \times 10^{-2} M$$

وبالتالي نجد أن المحلول المنظم حمضي أيضاً

$$[H^+]'' = ka \frac{CHAc}{CAc^-} = 1.8 \times 10^{-5} \frac{3 \times 10^{-2}}{2 \times 10^{-2}} = 2.7 \times 10^{-5} M$$

يلاحظ أن الوسط حامضي أيضاً. ومن التقريب الثاني:

$$[H^+]'' = ka \left( \frac{CHAc - [H^+]'}{CAc^- + [H^+]'} \right)$$

$$= 1.8 \times 10^{-5} \left( \frac{3 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-5}}{2 \times 10^{-3} + 2.7 \times 10^{-5}} \right) = 2.7 \times 10^{-5}$$

إذًا: نلاحظ أن التقريب الثاني مساوٍ للأول، وتكون:

$$PH = 4.57$$

6- حُضِر لتر تركيزه 0.05 مولار من حمض الأسيتيك ،  $PH = 6$  ، فكم يكون عدد المولات من حمض البيوتيريك وأستاتان الصوديوم المطلوبة لعمل محلول؟  $ka=1.48 \times 10^{-5}$  للحمص.

أولاً: التركيز 0.05 تعني أن:

$$CHAc + CcP^- = 0.05M$$

حساب  $[H^+]$  من  $PH$

$$PH = 5$$

$$[H^+] = 10^{-5.0} = 1.48 \times 10^{-5} \frac{CHAc}{CAc^-}$$

$$\frac{1 \times 10^{-5.0}}{1.48 \times 10^{-5}} = \frac{CHAc}{CAc^-}$$

وحيث إن:  $CHAc + CAc^- = 0.05$

$$CHAc = 0.05 - CAc^- \quad \text{فإن:}$$

بالتعويض في المعادلة:

$$\frac{1 \times 10^{-5.0}}{1.48 \times 10^{-5.0}} = \frac{0.05 - CAc^-}{CAc^-}$$

نجد أن  $HAc$  ،  $CAc^-$  بالقيم: 0.020M ، 0.03M على التوالي.

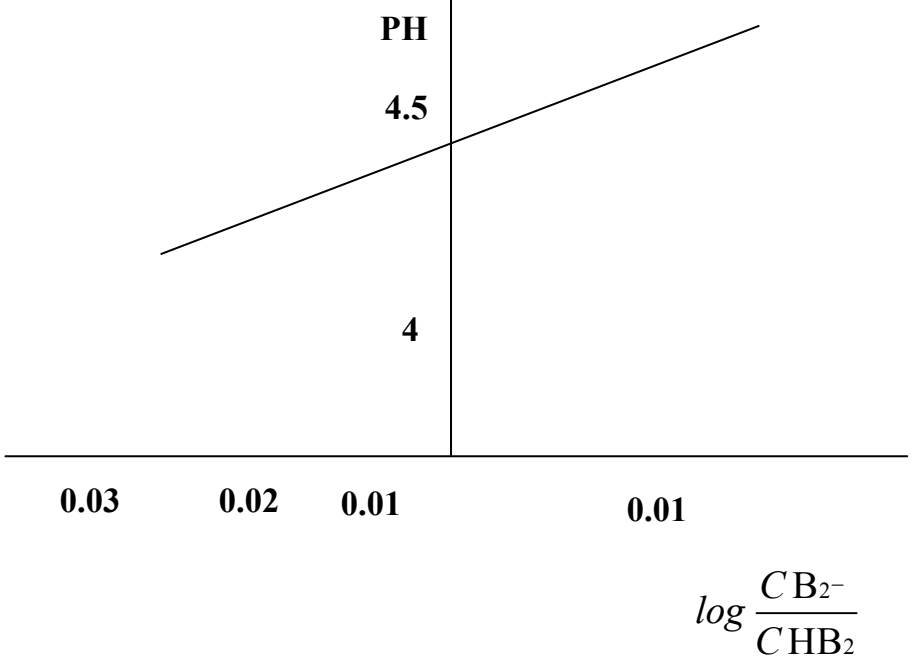
ولنأخذ التقريب الثاني:

$$[H^+] = ka \left( \frac{CHAc - [H^+]}{CAc^- + [H^+]} \right)$$



$$[H^+] = 1.48 \left( \frac{0.020 - 10^{-5}}{0.03 + 10^{-5}} \right) = 1 \times 10^{-5} M$$

7- احسب كيفية تحضير سلسلة من حمض البنزويك - بنزوات الصوديوم لعمل محلول منظم وقيمة PH عند كل تحضير. انظر الشكل:



شكل رقم (1): علاقة PH مقابل لوغاريتم  $\frac{C_{B_2^-}}{C_{HB_2}}$

حيث تم رسم علاقة PH مقابل تركيز بأخذ لوغاريتم  $\frac{C_{B_2^-}}{C_{HB_2}}$  وباستخدام التقريب الأول عينة ka لهذا المحلول بالتقريب الأول:

$$[H^+] ka \frac{C_{HB_2}}{C_{B_2^-}}$$

$$PH = PKa + \log \frac{C_{B_2^-}}{C_{HB_2}}$$

$$CB_2^- = CHB_2 \quad \text{وهنا:}$$

وعليه فإن الشق الثاني من الطرف الأيمن من المعادلة مساوٍ للوحدة.

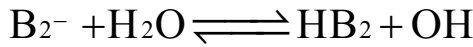
وعليه فإن:

$$PH = Pka$$

$$PH = 4.2$$

8- احسب PH لمحلول حضر بواسطة إذابة 0.02 مول من بنزوات الصوديوم في 250 من ماء مقطر (مليتر)،  $ka=6.3 \times 10^{-5}$ .

هذه المسألة تتضمن تحليل البنزوات :



$$8 \times 10^{-2} M = \frac{0.020}{0.256} = \frac{\text{عدد مولات البنزوات}}{\text{عدد اللترات}} = CB_2^-$$

$$[OH^-]' = \sqrt{\frac{kw}{ka}} CB_2^- = 8.0 \times 10^{-2} \frac{10^{-4}}{6.3 \times 10^{-5}}$$

$$= 3.6 \times 10^{-6} M$$

$$[OH^-]'' = \sqrt{\frac{kw}{ka}} (CB_2^- - [OH^-]') = \frac{10^{-14}}{6.3 \times 10^{-5}} (8 \times 10^{-2} - 3.6 \times 10^{-6})$$

$$= 3. \times 10^{-6} M$$

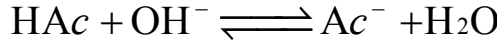
$$[OH^-]' = [OH^-]''$$

$$\therefore POH = 5.44, PH_8 = 56$$

9- 6.005 جرام من حمض الأسيتيك في 900.0 مليلتر ماء. ثم أضيف 100 مل لتر لتركيز 1.0 مول من NaOH إلى هذا المحلول.

احسب PH لهذا الوسط بعد الإضافة:

يتم التفاعل كما يلي:



عدد المولات المكونة من  $\text{Ac}^-$  = عدد المولات  $\text{NaOH}$  المضافة

$$1.0 = 1.0 \times 0.1 = \text{مول}$$

$$C_{\text{Ac}^-} = \left( \frac{0.1}{0.9 + 0.1} \right) = 0.1 \text{M}$$

$$\text{عدد مولات الحمض الابتدائية} = \frac{6.005}{60.05} = 0.1 \text{ مول}$$

عدد مولات الحمض المتبقية = عدد المولات الابتدائية - عدد المولات من الأسيتان المتكونة.

$$= 0.1 - 0.1 = 0.00$$

والآن تبدأ بالتقريب:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{k_w}{k_a}} C_{\text{Ac}^-} = \left( \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} 1 \times 10^{-1} \right)^{1/2}$$

$$= 7.4 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]'' = \left[ \frac{k_w}{k_a} [(C_{\text{Ac}^-} - [\text{OH}^-]')] \right]^{1/2} = 7.4 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]' = [\text{OH}^-]''$$

$$\therefore \text{POH} = 7.4 \times 10^{-6} = 5. \text{B}$$

$$\text{PH} = 8.87$$

10- أحد الأحماض العضوية له ثابت تأين  $1.3 \times 10^{-5}$ . لو أن المحلول حضر، من تكوين الحمض وملحه ليعطي تركيز الملح مساويا  $1 \times 10^{-2} \text{M}$ ،  $\text{CA}^- = [\text{CA}^- + \text{CHA}]$ ، والوسط  $\text{PH} = 6$ . احسب تركيزهما: الملح، الحمض.

في هذه المسألة نستخدم نوعا آخر من القوانين وهو باستخدام الدالة ( $\infty$ )

$$\alpha_0 = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]}$$

$$[HA] = \alpha_0 C_A$$

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]}{[H^+] + k_a}$$

$$[H^+] = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\therefore \alpha_0 = \frac{10^{-6}}{10^{-6} + 1.3 \times 10^{-5}} = 0.071$$

$$[HA] = 0.071 \times 1 \times 10^{-2} = 7.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\alpha_1 = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]}, \alpha_1 C_A$$

$$\alpha_1 = \frac{k_a}{[H^+] + k_a} = \frac{1.3 \times 10^{-5}}{10^{-6} + 1.3 \times 10^{-5}}$$

$$\alpha_1 = 0.93$$

$$[A^-] = 0.93 \times 10^{-2}$$

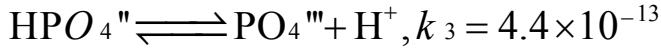
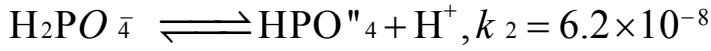
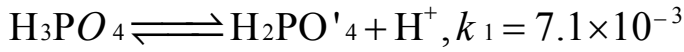
$$[A^-] = 9.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

## الأحماض عديدة البروتون ضعيفة التآين:

تعتبر الأحماض الأحادية البروتون مهمة، كما توجد أحماض ضعيفة أخرى لها وظيفة مهمة حيوية وكيميائية. مثل تلك الأحماض هي التي لها عدة تآينات مختلفة (عديدة البروتون). فمثلاً الحمض ثنائي البرتون، يكون له تآين ثنائي بقيمة مختلفة، وثلاثي البروتون يعتبر ثلاثي التآين بقيمة مختلفة من ثابت التآين؛ مثل: حمض الأكساليك، وحمض الستريك على التوالي.



وحمض الفوسفوريك مثلاً:

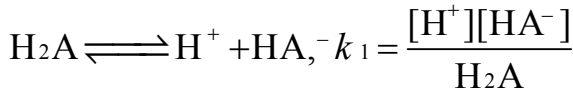


ويلاحظ أن التآين الأول أقوى من الثاني، وهكذا...

## دالات التوزيع:

عليك فقط أن تنظر على عدد التآينات التي توجد في الأحماض عديدة البروتون، فنرى فقط كيف يكن إيجاد PH لهذا المحلول ولنفترض حمض الكربونيك، والكربونات تعتبر مشكلة. حقيقة لو أن أحدًا استخدم التقريبات الصحيحة وبعض دوال التوزيع كدالة -∞. وهي حقيقة مشتقة للأحماض أحادية البروتون الضعيفة لأمكن استخدامها في حالة الأحماض عديدة البروتون واشتقاقها لتسير في خط واحد.

لنأخذ حالة ثنائية البروتون مثل:



ولإيجاد CA:

$$C_A = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] = [\text{A}]''$$

ولإيجاد الدوال الثلاثة -∞:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C_A} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HA}^-]}{C_A} = \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]}$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{A}]''}{C_A} = \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]}$$

لاحظ أن الأقسام ظاهريا هي تراكيز اتزان، والشق  $[H_2A]$  هو عدد مولات للمركب الابتدائي  $[H_2A]$ ، وليس  $HA^-$  أو  $A^{2-}$  الموجودة في كل لتر من المحلول. ولو عرف كل من:  $k_1, k_2$  فإن كلا من  $\infty_0, \infty_1, \infty_2$  يكون حسابهم.

وثابت الاتزان:

$$k_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

$$\therefore [HA^-] = \frac{k_1[H_2A]}{[H^+]}$$

وكذلك:

$$k_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

$$[A^{2-}] = \frac{k_2[HA^-]}{[H^+]}$$

ولكن:

$$[HA^-] = \frac{k_1[H_2A]}{[H^+]}$$

إذًا: بالاستبدال نحصل على المعادلة التالية:

$$[A^{2-}] = \frac{k_1 k_2 [H_2A]}{[H^+]^2}$$

لنأخذ الاستبدالات التالية في الدالات:

$$\infty_0 = \frac{[H_2A]}{[H_2A] + \frac{k_1[H_2A]}{[H^+]} + \frac{k_1 k_2 [H_2A]}{[H^+]^2}}$$

بالقسمة على  $[H_2A]$ ، والضرب في  $[H^+]^2$  فإن:

$$\alpha_0 = \frac{1}{[\text{H}^+]^2 + k_1[\text{H}^+] + k_1 k_2}$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + k_1[\text{H}^+] + k_1 k_2}$$

ولإيجاد  $\alpha_1$  ثم إجراء جميع المعاملات كما حدث في  $\alpha_0$

$$\alpha_1 = \frac{k_1[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + k_1[\text{H}^+] + k_1 k_2}$$

وبالنسبة لـ  $[\alpha_2]$

$$\alpha_1 = \frac{k_1 k_2}{[\text{H}^+]^2 + k_1[\text{H}^+] + k_1 k_2}$$

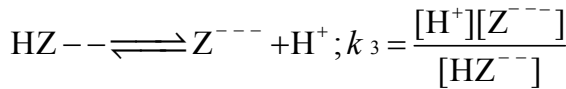
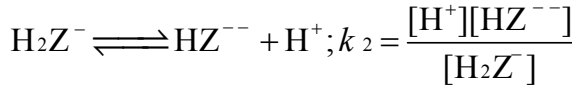
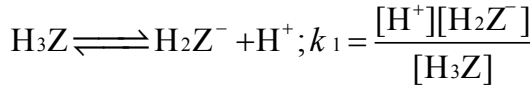
ويمكن إذاً حساب تراكيز الاتزان، عندما تكون كل الدوال  $\alpha$  - والتراكيز معلومة أي:

$$[\text{H}_2\text{A}] = \alpha_0 C A$$

$$[\text{HA}^-] = \alpha_1 C A$$

$$[\text{A}^{2-}] = \alpha_2 C A$$

وبالنسبة للحمض الثلاثي البروتون، وليكن  $\text{H}_3\text{Z}$  يكون كالتالي:



وليكن:

$$C_2 = [H_3Z] + [H_2Z^-] + [HZ^{--}] + [Z^{---}]$$

ومن هنا يمكن كتابة الدوال الحالة  $\infty$  في الأجزاء  $[H^+]$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ , ويكون حيثئذ الاشتقاق مماثلاً، كما هو في حالة ثنائي البروتون

$$\infty_0 = \frac{[H_3Z]}{C_Z} = \frac{[H^+]^3}{[H_3Z] + [H_2Z^-] + [HZ^{--}] + [Z^{3-}]} = N$$

$$\infty_1 = \frac{[H_2Z^-]}{C_Z} = \frac{k_1[H^+]}{N}$$

$$\infty_2 = \frac{[HZ^{--}]}{C_Z} = \frac{k_1 k_2 [H^+]}{N}$$

$$\infty_3 = \frac{[Z^{---}]}{C_Z} = \frac{k_1 k_2 k_3}{N}$$

مثال: ما هي عناصر السكسينات المقارنة السائدة عند  $PH=2.0$ ،  $PH=3.0$ ،

$PH=6.0$  مستخدماً الجدول (12).

ف عند  $PH=2.0$ ،  $\infty_0$  هي الأكبر والسائدة  $H_2Su$

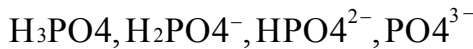
وعند  $PH=3.6$ ،  $\infty_0$  هي الأكبر والسائدة ولكن  $HSu^-$

وعند  $PH=6.0$ ،  $\infty_2$  هي الأكبر والسائدة ولكن  $Su^{2-}$

مثال: حُضِرَ محلول من حمض الفوسفوريك  $0.1M$  في ماء، وتم ضبطه عند

$PH = 2.5$ ، ثم خففت الوسط إلى واحد لتر، محتفظاً بالرقم الأيروجيني. فما هي

قيمة كل من:





$$H_3PO_4 = \alpha_0 C_{PO_4} = 0.31 \times 0.1 = 0.031 M$$

$$H_2PO_4 = \alpha_1 C_{PO_4} = 0.69 \times 0.1 = 0.069 M$$

$$HPO_4^{2-} = \alpha_2 C_{PO_4} = 1.4 \times 10^{-5} \times 0.1 = 1.4 \times 10^{-6} M$$

$$PO_4^{3-} = \alpha_3 C_{PO_4} = N \times 0.1 = 0.00.$$

مثال: إذا علم أن  $k_1 = 10^{-3}$ ,  $k_2 = 10^{-4}$  لحمض ثنائي البروتون. احسب PH لهذا

المحلول الذي تركيزه 0.01 مولار

التقريب الأول:

$$[H^+] = (k_1 C_{H_2A})^{1/2} = (1 \times 10^{-3})(10^{-2}) = 3.2 \times 10^{-3} M$$

التقريب الثاني:

$$\alpha_{1'} = \frac{k_1 [H^+]'}{[H^+]_3 + [H^+]' k_1 + k_1 k_2}$$

$$\alpha_{1'} = \frac{(3.2 \times 10^{-3})(1 \times 10^{-3})}{[(3.2) \times 10^{-3}]^2 + 3.2 \times 10^{-3} + 1 \times 10^{-3} + 1 \times 10^{-3} + 1 \times 10^{-4}}$$

$$= 0.24$$

$$\alpha_{2'} = \frac{k_1 k_2}{([H^+]')^2 + [H^+]' k_1 + k_1 k_2}$$

$$\alpha_{2'} = \frac{1 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-4}}{[(3.2) \times 10^{-3}]^2 + (3.2 \times 10^{-3})(1 \times 10^{-3}) + 1 \times 10^{-3} + 1 \times 10^{-2}}$$

$$= 7.5 \times 10^{-3}$$

$$[H^-] = \alpha_{1^-} C_{H_2A} + 2 \alpha_{2^-} C_{H_2A} + \frac{k_w}{[H^+]^2}$$

$$= (0.24)(1.0 \times 10^{-2}) + (2)(7.5 \times 10^{-3})(1.0 \times 10^{-2})$$

$$+ \frac{1 \times 10^{-14}}{3.2 \times 10^{-3}} = 2.5 \times 10^{-3} M$$

$$PH = 2.60$$

التقريب الثالث:

$$\alpha''_1 = \frac{k_1[H^+]^2}{([H^+]^2) + k_1[H^+] + k_1k_2}$$

$$= \frac{(1.0 \times 10^{-3})(2.5 \times 10^{-3})}{(2.5 \times 10^{-3})^2 + (1 \times 10^{-3})(2.5 \times 10^{-3}) + (1 \times 10^{-3}) \times (1 \times 10^{-4})}$$

$$= 0.28$$

$$\alpha''_2 = \frac{k_1k_2}{([H^+]^2) + [k_1][H^+] + k_1k_2}$$

$$= \frac{(1 \times 10^{-3})(1 \times 10^{-4})}{(2.5 \times 10^{-3})^2 + (2.5 \times 10^{-3})(1 \times 10^{-3}) + 1 \times 10^{-3} \times (1 \times 10^{-4})}$$

$$= 0.011$$

$$[H^+]^3 = \alpha''_1 C H_2A + 2 \alpha''_2 C H_2A + \frac{k_w}{[H^+]}$$

$$= 0.28 \times 1 \times 10^{-2} + (2)(0.011 \times 1 \times 10^{-2}) + \frac{10^{-4}}{2.5 \times 10^{-3}}$$

$$= 3.0 \times 10^{-3} M$$

$$PH = 2.52$$

تتغير قيمة PH خلال قيمة حوالي  $\pm 0.02$  وحدة بعد تقريبات أخرى. والأحماض الثلاثية البروتون يمكن أن تعالج بنفس الأسلوب المتبع في الأحماض الثنائية البروتون. التقريب الأول:

$$[H^+]^3 = \sqrt{k_1 C H_3Z}$$

التقريب الثاني:

$$\alpha'_1 = \frac{k_1[H^+]^2}{([H^+]^3) + k_1[H^+]^2 + k_1k_2[H^+] + k_1k_2k_3} = (y)$$

$$\alpha'_2 = \frac{k_1k_2[H^+]}{(y)}$$

$$\alpha'_3 = \frac{k_1k_2k_3}{(y)}$$

$$[H^+]^3 = \alpha'_1 C H_3Z + 2 \alpha'_2 C H_3Z + 3 \alpha'_3 C H_3Z + \frac{k_w}{[H^+]}$$

التقريب الثالث:

$$\alpha''_1 = \frac{k_1([H^+])^2}{([H^+])^3 + k_1([H^+])^2 + k_1k_2[H^+] + k_1k_2k_3} = y'$$

$$\alpha''_2 = \frac{k_1k_2([H^+])}{(y')}$$

$$\alpha''_3 = \frac{k_1k_2k_3}{(y')}$$

$$[H^+]^3 = \alpha''_1 CH_{3Z} + 2 \alpha''_2 CH_{3Z} + 3 \alpha''_3 CH_{3Z} + \frac{k_w}{[H^+]}$$

### محايل الأحماض الضعيفة المنظمة عديدة البروتون:

لنعتبر حمض البروتون منظماً.

- المحلول المنظم (1) مخلوط من  $H_2A$ ،  $NaHA$  وكل من  $CH_2A$ ،  $CHA$  معلومان

$$k_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}, [H^+] = k_1 \frac{[H_2A^-]}{[HA^-]}$$

وهذه المعادلة سيتم إدخالها بهذا الشكل:

$$[H^+] = k_1 \frac{CH_2A - [H^+] + \frac{k_w}{[H^+]}}{CHA + [H^+] - \frac{k_w}{[H^+]}}$$

والآن نبدأ في التقريبات:

التقريب الأول:

$$[H^+] = k_1 \frac{C_{H_2A}}{C_{HA}}$$

$$PH = PK_1 + \log \frac{C_{HA}}{C_{H_2A}}$$

$$[OH^-] = \frac{k_w}{[H^+]}$$

ولو أن  $[OH^-][H^+]$  أو عكس التقريب.

التقريب الثاني:

$$[H^+]'' = k_1 \frac{(CH_2A - [H^+]')}{(CH_2A + [H^+]')}, [H^+]'' = k_1 \frac{(CH_2A - [OH^-]')}{(CHA^- - [OH^-]')}$$

التقريب الثالث:

$$[H^+]''' = k_1 \frac{(CH_2A - [H^+]'' )}{(CHA - [H^+]'' )}, [H^+]''' = k_1 \frac{(CH_2A + [OH^-]'' )}{(CHA - [OH^-]'' )}$$

- المحلول المنظم (2) والمكون من Na HA ، Na<sub>2</sub>A ، وكلاهما

مع CHA<sup>2-</sup>، معلومان.

$$k_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}, [H^+] = k_2 \frac{[HA^-]}{[A^{2-}]}$$

وتكون المعادلة:

$$[H^+] = k_2 \left( \frac{CHA - [H^+] + [OH^-]}{CA_2 + [H^+] - [OH^-]} \right)$$

وبالتقريب (التقريب الأول):

$$[H^+] = k_2 \frac{CHA^-}{CA^{2-}}$$

$$PH = Pk_1 + \log \frac{CA^{2-}}{CHA^-}, [OH^-] = \frac{kw}{[H^+]}$$

إذا كانت:

$$[H^+] \gg [OH^-]$$

التقريب الثاني

$$[OH^-] \gg [H^+]$$

التقريب الثاني

$$[H^+]'' = k_2 \left( \frac{CHA^- - [H^+]'}{CA^{2-} + [H^+]'} \right), [H^+]'' = k_2 \left( \frac{(CHA^- - [OH^-]')}{CA^{2-} - [OH^-]'} \right)$$

التقريب الثالث

التقريب الثالث

$$[H^+]''' = k_3 \left( \frac{CHA^- - [H^+]''}{CA^{2-} + [H^+]''} \right), [H^+]''' = k_2 \left( \frac{CHA^- + [OH^-]''}{CA^{2-} - [OH^-]''} \right)$$

مثال:

محلول مكون من 0.005 مولار من  $NaHCO_3$ ، 0.005 من  $Na_2CO_3$ ، وإذا علم أن ثابت التأيين لحمض الكربونيك:

$$K_1 = 3.5 \times 10^{-7}, \quad k_1 = 6.0 \times 10^{-11}$$

احسب PH لهذا المحلول.

أولاً: التراكيز معلومة لكل منهما وهي 0.005 مولار. إذاً لنستخدم التقريب الأول

$$[H^+]' = k_1 \frac{CHCO_3}{CCO_3} = 6.0 \times 10^{-11} \times \frac{0.005}{0.005} = 6 \times 10^{-11} M$$

$$[OH^-]' = \frac{k_w}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{6 \times 10^{-11}} = 1.7 \times 10^{-4} M$$

أي أن  $[OH^-]' > [H^+]'$  أي أن الوسط: قلوي.

التقريب الثاني:

$$[H^+]'' = k_1 \frac{CHCO_3 - [OH^-]'}{CO_3 - [OH^-]'} = 6.0 \times 10^{-11} \times \left( \frac{5 \times 10^{-3} + 1.7 \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-3} - 1.7 \times 10^{-4}} \right) = 6 \times 10^{-11} M$$
$$= 6.4 \times 10^{-11} M$$

$$[OH^-]'' = \frac{10^{-14}}{6.4 \times 10^{-11}} = 1.6 \times 10^{-4}$$

$$[H^+]''' = k_1 \left( \frac{CHCO_3 + [OH^-]''}{CCO_3 - [OH^-]''} \right) = 6.0 \times 10^{-11} \left( \frac{5 \times 10^{-3} + 1.6 \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-3} - 1.6 \times 10^{-4}} \right)$$

$$[OH^-]''' = [OH^-]''$$

$$\therefore PH = \log 6.4 \times 10^{-11} = 10.19$$

لنعتبر أن المحلول المنظم لحمض ثلاثي البروتون (التأين):  $H_3Z$

$$k_1 = \frac{[H^+][H_2Z^-]}{[H_3Z]}, [H^+] = k \frac{[H_3Z]}{H_3Z}$$

ولنتناول العلاقات التالية:

$$[H^+] = k_1 = \frac{CH_3Z - [H^+] + [OH^-]}{CH_2Z^- + [H^+] - [OH^-]}$$

ولنتناول التقريبات التالية:

التقريب الأول:

$$PH = Pk + \log \frac{CH_2Z^-}{CH_3Z} \text{ ومنها } [H^+] = k_1 \frac{CH_3Z}{CH_2Z^-}$$

$$[OH^-] = kw/[H^+]$$

$$[H^+][OH^-] \text{ أو } [OH^-][H^+]$$

التقريب الثاني

التقريب الثاني

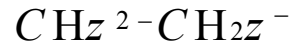
$$[H^+]'' = k_1 \left( \frac{CH_3Z - [H^+]'}{CH_2Z^- + [H^+]'} \right), [H^+]'' = k_1 \left( \frac{CH_3Z + [OH^-]'}{CH_3Z^- - [H^+]'} \right)$$

التقريب الثالث

التقريب الثالث

$$[H^+]''' = k_1 \left( \frac{CH_3Z - [H^+]''}{CH_2Z^- + [H^+]''} \right), [H^+]''' = k_1 \left( \frac{CH_3Z + [OH^-]''}{CH_3Z^- - [H^+]''} \right)$$

- محلول منظم (2) والمكون من  $Na_2HZ$  ،  $NaH_2Z$  مع معلومية التراكيز:



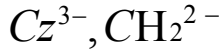
$$k_2 = \frac{[H^+][H_2Z^{2-}]}{H_2Z^-}, [H^+]''' = k_2 \frac{[H_2Z^-]}{[HZ^{2-}]}$$

ولنتناول العلاقة العامة الآتية:

$$[H^+] = k_2 \left( \frac{CH_2Z^- - [H^+] + [OH^-]}{CH_2Z^{2-} + [H^+] - [OH^-]} \right)$$

ومن هذه العلاقة تبدأ التقريبات مثل التدريبات السابقة:

- محلول منظم (3) والمكون من  $Na_3Z, Na_2H_2$  وبمعلومية التراكيز:



$$k_3 = \frac{[H^+][z^{3-}]}{[Hz^{2-}]}; [H^+] = k_3 \frac{[Hz^{2-}]}{[z^{3-}]}$$

ولتناول العلاقة التالية:

$$[H^+] = k_3 \left( \frac{CH_2^{2-} - [H^+] + [OH^-]}{Cz^{3-} + [H^+] - [OH^-]} \right)$$

وبنفس الطريقة تتم المناقشة مثلما سبق.

مثال: مخلوط مكون من حمض الفوسفوريك 0.05 مولار، وفوسفات ثنائي الصوديوم

الهيدروجينية 0.05 مولار. احسب PH لهذا المخلوط إذا علم أن:

$$k_1 = 7.1 \times 10^{-3}, k_2 = 6.2 \times 10^{-8}, k_3 = 4.4 \times 10^{-13}$$

التقريب الأول:

$$[H^+]' = k_1 \frac{CH_3PO_4}{CH_2PO_4^-} = 7.1 \times 10^{-3} \left( \frac{0.05}{0.05} \right) = 7.1 \times 10^{-3}$$

$$[OH^-]' = kw / [H^+] = 10^{-14} / 7.1 \times 10^{-3} = 1.4 \times 10^{-12} M$$

$$[H^+] \gg [OH^-]' \quad \text{وهنا:}$$

التقريب الثاني:

$$[H^+]'' = k_1 \left( \frac{CH_3PO_4 - [H^+]'}{CH_2PO_4^- + [H^+]'} \right)$$

$$= 7.1 \times 10^{-3} \left( \frac{0.05 - 7.1 \times 10^{-3}}{0.05 + 7.1 \times 10^{-3}} \right) = 5.3 \times 10^{-3} M$$

التقريب الثالث:

$$[\text{H}^+]''' = k_1 \frac{\text{CH}_3\text{PO}_4 - [\text{H}^+]''}{\text{CH}_2\text{PO}_4^- + [\text{H}^+]''} = \left( \frac{0.05 - 5.3 \times 10^{-3}}{0.05 + 5.3 \times 10^{-3}} \right) 7.1 \times 10^{-3}$$

$$= 5.7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+]'''' = 7.1 \times 10^{-3} = \left( \frac{0.05 - 5.7 \times 10^{-3}}{0.05 + 5.7 \times 10^{-3}} \right) = 5.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

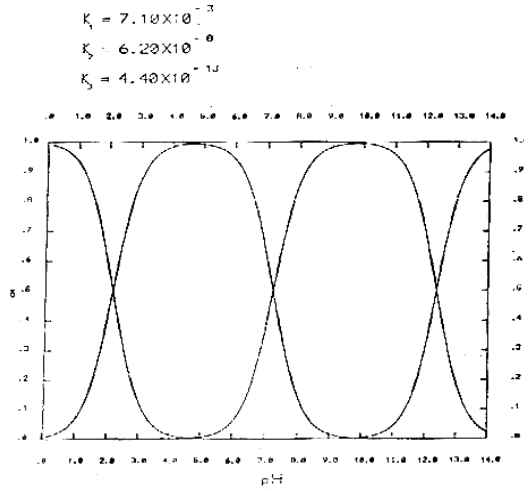
وهنا  $[\text{H}^+]''' = [\text{H}^+]''''$  وبالتالي لحساب PH :

$$\text{PH}''' = \log 5.6 \times 10^{-3} = 2.25$$

وهذه فكرة جيدة يمكن بها تحضير منظم برقم هيدروجيني معلوم. ويمكن أن تقابلنا مشكلة مثل: نفترض أننا نود عمل منظم من الأملاح المتاحة الآتية  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  . ولدينا ماء مقطر أيضاً، فكيف يمكن تحضير واحد لتر لمحلول منظم له:  $\text{PH} = 7.1$  .

أولاً: ما هي الأملاح التي تؤخذ في التحضير؟ قريبة من 7.2؛ فالقيم  $\infty_2, \infty_1$  تكون عالية، بينما  $\infty_3, \infty_2$  تكون قريبة من الصفر. الجدول (1) والشكل (2) إذاً: عند  $\text{PH} = 7.2$ ،  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ،  $\text{HPO}_4^{2-}$  هي الأملاح الموجودة.

$$k_1 = 7.1 \times 10^{-3}, k_2 = 6.2 \times 10^{-8}, k_3 = 4.4 \times 10^{-13}$$



شكل (2) رسم توزيع بياني لحمض الفوسفوريك



جدول (1) قيم ( $\alpha$ ) لحمض الفوسفوريك.

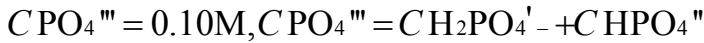
$\alpha$  VALUES FOR PHOSPHORIC ACIDS

$$K_1 = 7.1E - 3$$

$$K_2 = 6.2E - 8$$

$$K_3 = 4.4E - 13$$

pH	Alpha(0)	Alpha(1)	Alpha(2)	Alpha(3)
0.50	0.978E + 00	0.220E - 01	0.431E - 08	0.599E - 20
1.00	0.934E + 00	0.663E - 01	0.411E - 07	0.181E - 18
1.50	0.817E + 00	0.183E + 00	0.359E - 06	0.500E - 17
2.00	0.585E + 00	0.415E + 00	0.257E - 05	0.113E - 15
2.50	0.308E + 00	0.692E + 00	0.136E - 04	0.189E - 14
3.00	0.123E + 00	0.876E + 00	0.543E - 04	0.239E - 13
3.50	0.426E - 01	0.957E + 00	0.188E - 03	0.261E - 12
4.00	0.139E - 01	0.986E + 00	0.611E - 03	0.269E - 11
4.50	0.443E - 02	0.994E + 00	0.195E - 02	0.271E - 10
5.00	0.140E - 02	0.992E + 00	0.615E - 02	0.271E - 09
5.50	0.437E - 03	0.980E + 00	0.192E - 01	0.267E - 08
6.00	0.133E - 03	0.941E + 00	0.584E - 01	0.257E - 07
6.50	0.372E - 04	0.836E + 00	0.164E + 00	0.228E - 06
7.00	0.869E - 05	0.617E + 00	0.383E + 00	0.168E - 05
7.50	0.150E - 05	0.338E + 00	0.662E + 00	0.921E - 05
8.00	0.196E - 06	0.139E + 00	0.861E + 00	0.379E - 04
8.50	0.216E - 07	0.485E - 01	0.951E + 00	0.132E - 03
9.00	0.223E - 08	0.159E - 01	0.984E + 00	0.433E - 03
9.50	0.226E - 09	0.507E - 02	0.994E + 00	0.138E - 02
10.00	0.226E - 10	0.160E - 02	0.994E + 00	0.437E - 02
10.50	0.224E - 11	0.503E - 03	0.986E + 00	0.137E - 01
11.00	0.218E - 12	0.154E - 03	0.958E + 00	0.421E - 01
11.50	0.199E - 13	0.448E - 04	0.878E + 00	0.122E + 00
12.00	0.158E - 14	0.112E - 04	0.694E + 00	0.306E + 00
12.50	0.950E - 16	0.213E - 05	0.418E + 00	0.582E + 00
13.00	0.421E - 17	0.299E - 06	0.185E + 00	0.815E + 00
13.50	0.152E - 18	0.342E - 07	0.671E - 01	0.933E + 00
14.00	0.505E - 20	0.358E - 08	0.222E - 01	0.978E + 00



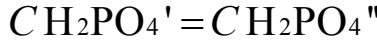
عند 7.2

$$[H^+] = 6.2 \times 10^{-8}$$

التقريب الأول:

$$[H^+] = k_2 \frac{C H_2 PO_4'}{C H_2 PO_4''}, 6.2 \times 10^{-8} = 6.2 \times 10^{-8} \frac{C H_2 PO_4'}{C H_2 PO_4''}$$

إذاً:



ومنها:

$$1.0 = C H_2PO_4' + C H_2PO_4''$$

وإذا كان التركيز لأي منها 0.05M . وبالنسبة لتركيز  $[OH^-]$

$$[OH^-] = kw/[H^+] = 10^{-14} / 6.2 \times 10^{-8} = 1.6 \times 10^{-7}$$

وهنا يأخذ المحلول المنظم الصفة القاعدية، والتعبير العام هو:

$$[H^+] = k_2 \left( \frac{C H_2PO_4' - [H^+] + [OH^-]}{C H_2PO_4'' + [H^+] - [OH^-]} \right)$$

والتقريب الثاني:

$$\begin{aligned} [H^+] &= k_2 \left( \frac{C H_2PO_4' - [H^+] + [OH^-]}{C H_2PO_4'' + [H^+] + [OH^-]} \right) \\ &= 6.2 \times 10^{-6} \frac{0.05 - 6.2 \times 10^{-7} + 1.6 \times 10^{-7}}{0.05 + 6.2 \times 10^{-7} + 1.6 \times 10^{-7}} = 6.2 \times 10^{-8} \text{ M} \end{aligned}$$

وهنا نلاحظ وجود تماثل بين التقريب الأول والثاني. وهذا يعني أن محلول منظم  $PH = 7.2$  نأخذ 0.05 مولار من الملح  $NaH_2P$  ،  $NaH_2PO_4$  ، 0.05 مولار من  $NaH_2PO_4$  ثم نضيف ماء مقطرًا للتر.

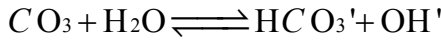
### أنيونات الأحماض البروتونية الضعيفة

( The unprotonated anions of weak acids ):

لو وضعنا أملاحًا قبل كربونات الصوديوم ، وفوسفات صوديوم في ماء. يلاحظ أن هذه الأملاح تعطي صفة القاعدية في الماء ، والسبب في ذلك - مثل تلك الأنينات اللابروتونية - تعمل وكأنها قواعد في الماء، وهذه العملية تعرف بالتحلل. وعلى أي حال هذه العملية تشبه تماما تفاعل التحلل لأنيون حمض أحادي البروتون.

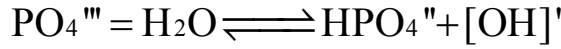


$$k_{hy} = \frac{[HAC][OH^-]}{AC}$$



$$k_{hy} = \frac{[HCO_3'][OH^-]}{[CO_3'']}$$

في الماء  $Na_3PO_4$



$$k_{hy} = \frac{[HPO_4''] [OH^-]}{[CO_4''']}$$

قيم ثوابت التحلل لا توجد في جداول، ولكن يمكن تعيينها من  $k_w$  وثابت التفكك تماما مثل ثوابت التحلل لأنيونات حمض ضعيف أحادي البروتون.

$$k_{hy} = \frac{[OH^-][HCO_3']}{[CO_3']} \text{ :فبالنسبة لكاربونات الصوديوم في الماء:}$$

$$k_{hy} = \frac{[OH^-][HCO_3']}{[CO_3'']} + \frac{[H^+]}{[H^+]} [OH^-][H^+] = k_w$$

وبالنسبة لحمض الكربونيك:

$$k_2 = \frac{[CO_3']}{[HCO_3^-]}, k_{hy} = \frac{k_w}{k_2}$$

وبالنسبة لفوسفات الصوديوم:

$$k_{hy} = \frac{[HO^-][HPO_4^{2-}]}{[PO_4''']} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]}, k_w = [H^+][OH']$$

$$k_2 = \frac{[OH^-][HPO_4'']}{[PO_4''']}, k_w = [H^+][OH]$$

وبالنسبة لحمض الفوسفوريك:

$$k_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}, k_{hy} = \frac{k_w}{k_3}$$

يمكن معاملة تحلل أنيون حمض عديد البروتون وكأنه حمض أحادي البروتون، والمعادلة العامة للملح  $Na_3Z, Na_2A$  وعلى ذلك يمكننا الاشتقاق.

$Na_2Z$

$$[OH^-] = \left[ \frac{k_w}{k_2} (C A^{2-} - [OH^-]) \right]^{1/2}$$

$Na_3Z$

$$[OH^-] = \left[ \frac{k_w}{k_3} (C A^{3-} - [OH^-]) \right]^{1/2}$$

ويمكن حل هذه المعادلات بالمعادلة الرباعية أو بالمعادلات التقريبية، والتقريبات تشبه تلك الأشكال التي سبقت في هذا السبيل، والتقريبات التي يمكن تناولها هي كما يلي:

التقريب الأول:

$$[OH^-]' = \sqrt{\frac{k_w}{k_2} C A^{2-}}$$

التقريب الثاني:

$$[OH^-]'' = \left[ \frac{k_w}{k_2} (C A^{2-} - [OH^-]') \right]^{1/2}$$

التقريب الثالث:

$$[OH^-]''' = \left[ \frac{k_w}{k_2} (C A^{2-} - [OH^-]') \right]^{1/2}$$

وهكذا.

مثال:

احسب PH لمحلول 0.1 M من كربونات الصوديوم.

$$[OH^-]' = \left( \frac{k_w}{k_2} (CO_3^{2-}) \right)^{1/2} = \left( \frac{10^{-14}}{6 \times 10^{-11}} \times 0.1 \right)^{1/2} = 4.1 \times 10^{-3} M$$

التقريب الثاني:

$$[\text{OH}^-] = \left[ \frac{k_w}{k_2} (C_{\text{CO}_3^{2-}} - [\text{OH}^-]) \right] = 4.1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\therefore [\text{OH}^-]' = [\text{OH}^-]''$$

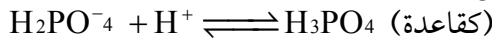
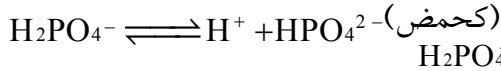
$$\text{POH} = -\log 4.1 \times 10^{-3} = 2.39$$

$$\text{PH} = 14 - 2.39 = 11.61$$

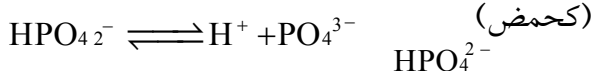
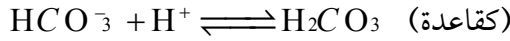
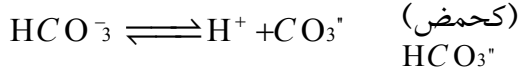
### التأين المتعدد (Ampholyte):

توجد أملاح وأحماض عديدة البروتون تعمل كأنها في بعض الأحيان حمض وقاعدة مقيدة التأين معتمدة على أيونات العنصر في الوسط.

أنظمة حمض الفوسفوريك:



أنظمة حمض الكربونيك:

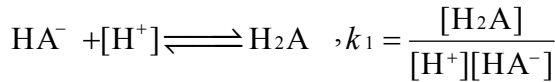
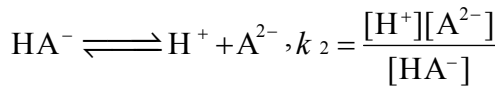


لو تناولنا مسألة مماثلة: كمثال لحساب PH لمحلول من  $\text{NaHCO}_3$  حيث  $[\text{HCO}_3^-]$

معلومة فمن أين نبدأ؟

نعتبر المحلول للملح  $\text{NaHA}$  لحمض  $\text{H}_2\text{A}$  حيث  $[\text{HA}^-]$ ، وتركيز المركبات معلومة.

ويتم التفاعل بفقد أو استهلاك لأيون الهيدروجين على هذا النحو:



ويبين اتزان لأيون التركيز الأيدروجين  $[H^+]$  ببساطة على النحو التالي:  $[H^+] = [H^+]_{\text{المفقودة من HA}} - [H^+]_{\text{المستهلكة بواسطة HA}} + [H^+]_{\text{المفقودة من الماء}}$ . وعلى النحو التالي من علاقة الاتحاد العنصري:

$$[H^+] = [A^{2-}] - [HA^-] + [OH^-]$$

والآن فإن أي جزء من الطرف الأيمن يمكن وضع الرموز في الشكل  $[H^+], [HA^-], k_1, k_2$ ، أو في الصورة  $k_w$ .

$$k_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}, [A^{2-}] = \frac{k_2[HA^-]}{[H^+]}$$

$$\frac{1}{k_1} = \frac{[H_2A]}{[H^+][HA^-]}, [H_2A] = \frac{[H^+][HA^-]}{k_1}$$

$$k_w = [H^+][OH^-]; [OH^-] = k_w / [H^+]$$

والآن نستبدل الأجزاء الجديدة في المعادلة كالتالي:

$$[H^+] = [A^{2-}] - [H_2A] + [OH^-]$$

لنحصل على:

$$[H^+] = \frac{k_2[HA^-]}{[H^+]} - \frac{[H^+][HA^-]}{k_1} + \frac{k_w}{[H^+]}$$

بتصفية الجزئيات:

$$k_1[H^+]^2 = k_1k_2[HA^-] - [H^+]^2[HA^-] + k_1k_w$$

وبإعادة التوزيع وبوضع  $[H^+]$  في الطرف الأيسر

$$k_1[H^+]^2 + [HA^-][H^+]^2 = k_1k_2[HA^-] + k_1k_w$$

$$[H^+]^2(k_1 + [HA^-]) = k_1k_2[HA^-] + k_1k_w$$

$$[H^+] = \left( \frac{k_1k_2[HA^-]}{k_1[HA^-]} + \frac{k_1k_w}{k_1[HA^-]} \right)^{1/2}$$

الجزء الثاني      الجزء الثاني

نعتبر الحالتين النهائيتين - الحالة الأولى

1- تصبح  $[HA^-]$  صغيرة تصل إلى الصفر (0).

2- تصبح  $[HA^-]$  كبيرة تصل إلى  $(\infty)$  وللغرض نفي المدى من 0.01 وحتى 0.1M.

الجزء الأول يصبح صفر.

$$[H^+] = \left( \frac{k_1 k_2 [HA^-]}{k_1 + [HA^-]} = \frac{k_1 k_2 [O]}{k_1 + [O]} \right)$$

الجزء الثاني:

$$\frac{k_1 k_w}{k_1 + [HA]} = \frac{k_1 k_w}{k_1 + [O]}$$

$$[H^+] = [k_w]^{1/2}$$

وهنا يجب أن تكون  $[H^+]$  في ماء نقي، كما هي في الحالة  $[HA^-]$  تتول للصفر.

الحالة الثانية:

الجزء الأول: سوف ينتهي إلى ما لا نهاية  $\leftarrow \infty$

$$\frac{k_1 k_2 [HA^-]}{k_1 + [HA^-]} = \frac{k_1 k_2}{k_1 + [HA^-]} = \frac{k_1 k_2}{\frac{k_1}{[HA^-]} + 1} = \frac{k_1 k_2}{[\infty]}$$

$$= k_1 k_2$$

الجزء الثاني سوف يؤول إلى  $[\infty]$  بالنسبة للحد  $[HA^-]$ .

$$\frac{k_1 k_w}{k_1 + [\text{HA}^-]} = \frac{k_1 k_w}{k_1 + [\infty]} = \frac{k_1 k_w}{[\infty]} = 0$$

$$[\text{H}^+] = (k_1 k_2)^{1/2}$$

هذه الصيغة العامة تكون العاملة حيث  $C_{\text{HA}^-} \approx 0.01$  حتى  $0.1\text{M}$ . والأهم أن  $[\text{H}^+]$  لا تعتمد على  $C_{\text{HA}^-}$ . ولهذا سوف يحدث تخفيف عدة مرات أو خمسة أضعاف، لنفترض أن  $0.1\text{M}$  لحمض بيكربونات أو التي يجب أن تغير في PH والصيغة المألوفة العامة:

$$\text{PH} = \frac{\text{Pk}_1 + \text{Pk}_2}{2}$$

هي سهلة الاشتقاق مثل:

$$[\text{H}^+] = (k_1 k_2)^{1/2}$$

$$\log[\text{H}^+] = \log(k_1 k_2)^{1/2} = \frac{1}{2} \log(k_1 k_2) = \frac{1}{2} (\log k_1 + \log k_2)$$

$$\text{PH} = \frac{1}{2} \log k_1 + \log k_2 = \frac{\text{Pk}_1 + \text{Pk}_2}{2}$$

وبالنسبة للتحليل مثل الحمض الثلاثي البروتون ( $\text{H}_3\text{Z}$ ) فإن نفس العلاقات يمكن أن تشتق معطيات  $C_{\text{H}_2\text{Z}}$ ,  $[\text{H}_2\text{Z}]$  كبيرة.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{k_1 k_2}, \text{PH} = \frac{\text{Pk} + \text{Pk}_2}{2}$$

وتعطي  $[\text{HZ}^{2-}]$ ,  $C_{\text{HZ}^{2-}}$  كبيرة

$$[\text{H}^+] = \sqrt{k_2 k_1}$$

$$\text{PH} = \frac{\text{pk}_2 + \text{pk}_3}{2}$$

ولنبداً بأهم جزء وهو:

$$C_{\text{HA}^-} = [\text{HA}^-]$$

ولنأخذ التعبير العام وهو:



$$[H^+] = \left( \frac{k_1 k_2 C_{HA^-}}{k_1 + C_{HA^-}} + \frac{k_1 k_w}{C_{HA^-}} \right)^{1/2}$$

ولو أن  $C_{HA^-} \gg k_1$

$$[H^+] = \left( k_1 k_2 + \frac{k_1 k_w}{C_{HA^-}} \right)^{1/2}$$

والجزء  $\sqrt{k_1 k_2}$  مهم عندما تكون  $[HA^-]$  كبيرة، كما عند PH أدنى من 8. ولو أن PH عالية عن (8) فالتعبير.

$$[H^+] = \left( k_1 k_2 + \frac{k_1 k_2}{C_{HA^-}} \right)^{1/2}$$

غالباً صحيحة ومتاحة.

مثال: احسب PH لمحلول من بيكربونات الصوديوم  $NaHCO_3$  تركيزه 0.1M

$$k_2 = 6.0 \times 10^{-11}, k_1 = 3.5 \times 10^{-7}$$

$$[H^+] = \sqrt{k_1 k_2} = [(3.5 \times 10^{-7})(6. \times 10^{-11})]$$

$$= 4.6 \times 10^{-9}, PH = 8.34$$

وبسبب أن PH = في الوسط القلوي فإننا نحتاج إلى حسابات أخرى.

التقريب الثاني:

$$[H^+] = \left( k_1 k_2 + \frac{k_1 k_2}{C_{HCO_3^-}} \right)^{1/2} (3.5 \times 10^{-7})(6. \times 10^{-11}) \times$$

$$\left( \frac{3.5 \times 10^{-7} \times 6. \times 10^{-11}}{0.1} \right) = 4.6 \times 10^{-4} = 8.34$$

ويعتبر التقريب الثاني مساوياً للأول.

مثال: احسب PH لمحلول  $10^{-3}$  مولار من مالونا الصوديوم الهيدروجينية  $NaHMal$ .

$$k_2 = 2.2 \times 10^{-6}, k_1 = 1.51 \times 10^{-3}$$

$$[H^+] = \sqrt{k_1 k_2} = [1.51 \times 10^{-3} \times 2.2 \times 10^{-6}]^{1/2} = 5.6 \times 10^{-5} M$$

$$PH = \log = .67 \times 10^{-5} = 4.24$$

وهذا يدلنا على أن المحلول حامضي، ويجب إجراء حسابات أخرى؛ وهذا بسبب أن  $k_1, CHMal^-$  متقاربة.

$$[H^+]'' = \left( \frac{k_1 k_2 C_{HMal}}{k_1 + C_{HMal}} \right)^{1/2}$$

$$= \frac{(1.51 \times 10^{-3})(2.2 \times 10^{-6}) \times (1 \times 10^{-3})}{1.51 \times 10^{-3} + 1 \times 10^{-3}} = 3.64 \times 10^{-5}$$

$$PH = 4.44.$$

مسائل:

1- احسب  $[Mal^{2-}], [HMal^-], [H_2Mal]$  محلول مالونات عند تركيز  $C_{Mal} = 0.01$  مولار عند  $PH = 2.0, 4.0, 5.5$

إذا علم أن  $k_2 = 2.2 \times 10^{-6}, k_1 = 1.5 \times 10^{-3}$

2- برهن أنه عند  $PH = 2.82$  أن  $[H_2Mal] = [HMal^-]$  في محلول مالونات، وبماذا تفسر هذا المحلول أو تستدعيه؟

3- برهن على أنه بالنسبة لحمض ثلاثي البروتون  $H_3^{2+}$  هذه المعادلة:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + [H^+]^2 k_1 + [H^+] k_1 k_2 + k_1 k_2 k_3}$$

الحل:

1- لكل درجة رقم هيدروجيني تأخذ هذه العلاقات.

$$[H_2Mal] = \alpha_0 C_{Mal}$$

$$[HMal^-]' = \alpha_1 C_{Mal}$$

$$[HMal]'' = \alpha_2 C_{Mal}$$

فعند  $PH = 2.0$  نجد أن  $[H^+] = 10^{-2}$

$$\therefore [H^+] = \infty 0 C Mal = \left( \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + k_1 [H^+] k_2} \right) C Mal$$

$$= \frac{(10^{-2})^2}{(1.0 \times 10^{-2})^2 + (1 \times 10^{-2}) \times (1.5 \times 10^{-3}) + (1.51 \times 10^{-3}) (2.2 \times 10^{-6}) 1. \times 10^{-2}}$$

$$= 1.3 \times 10^{-3} M$$

$$[Mal^{2-}] = \infty 2 C Mal = \left( \frac{k_1 k_2}{[H^+]^2 + [H^+] k_1 + k_1 k_2} \right) C Mal$$

$$= \frac{(1.51 \times 10^{-3}) (2.2 \times 10^{-6})}{(1 \times 10^{-2})^2 + (1 \times 10^{-2}) (1.51 \times 10^{-3}) + (1.51 \times 10^{-3}) (2.2 \times 10^{-6})} (1 \times 10^{-2})$$

$$= 2.9 \times 10^{-7} M$$

والشكل عن ،  $\infty 0$  ،  $\infty 1$  ،  $\infty 2$  هو شكل تدريجي عند  $PH = 4$  شكل [2]

$$[H_2 Mal] = \infty 0 C Mal = (6.09 \times 10^{-2}) (1 \times 10^{-2}) = 6.1 \times 10^{-4} M$$

$$[H Mal] = \infty 1 C Mal = (9.19 \times 10^{-1}) (1 \times 10^{-2}) = 9.2 \times 10^{-3} M$$

$$[Mal^{2-}] = \infty 2 C Mal = (2.02 \times 10^{-2}) (1 \times 10^{-2}) = 2. \times 10^{-4} M$$

جدول (2) يعطى عند  $PH = 5$

جدول (2) قيم  $\infty$  لحمض المالونيك عند أرقام هيدروجينية مختلفة.

*a-VALUESFCR MALONIC ACID*

$$k_1 = 1.51E - 3$$

$$k_2 = 2.2E - 6$$

pH	$\alpha_0$	$\alpha_1$	$\alpha_2$
0.50	0.995E+00	0.475E-02	0.331E-07
1.00	0.985E+00	0.149E-01	0.327E-06
1.50	0.954E+00	0.456E-01	0.317E-05
2.00	0.869E+00	0.131E+00	0.289E-04
2.50	0.677E+00	0.323E+00	0.225E-03
3.00	0.398E+00	0.601E+00	0.132E-02
3.50	0.172E+00	0.822E+00	0.572E-02
4.00	0.609E-01	0.919E+00	0.202E-01
4.50	0.192E-01	0.917E+00	0.638E-01
5.00	0.540E-02	0.815E+00	0.179E+00
5.50	0.123E-02	0.589E+00	0.410E+00
6.00	0.207E-03	0.312E+00	0.687E+00
6.50	0.263E-04	0.126E+00	0.874E+00
7.00	0.288E-05	0.435E-01	0.957E+00
7.50	0.297E-06	0.142E-01	0.986E+00
8.00	0.300E-07	0.452E-02	0.995E+00
8.50	0.301E-08	0.144E-02	0.999E+00
9.00	0.301E-09	0.454E-03	0.100E+01
9.50	0.301E-10	0.144E-03	0.100E+01
10.00	0.301E-11	0.455E-04	0.100E+01
10.50	0.301E-12	0.144E-04	0.100E+01
11.00	0.301E-13	0.455E-05	0.100E+01
11.50	0.301E-14	0.144E-05	0.100E+01
12.00	0.301E-15	0.455E-06	0.100E+01
12.50	0.301E-16	0.144E-06	0.100E+01
13.00	0.301E-17	0.455E-07	0.100E+01
13.50	0.301E-18	0.144E-07	0.100E+01
14.00	0.301E-19	0.455E-08	0.100E+01

1- لماذا كانت  $\alpha_0 = \alpha_1$  عند  $\text{PH} = 2.82$ ، إذا كانت  $[\text{H}^+]$  هي  $1.5 \times 10^{-3}$  ؟

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]k_1 + k_1k_2}$$

$$= \frac{(1.5 \times 10^{-3})^2}{(1.5 \times 10^{-3})^2 + (1.5 \times 10^{-3})(1.51 \times 10^{-3}) + (1.51 \times 10^{-3} \times 2.2 \times 10^{-6})}$$

$$\alpha_1 = \frac{(1.5 \times 10^{-3})(1.5 \times 10^{-3})}{(1.5 \times 10^{-3})^2 + (1.5 \times 10^{-3}) + (1.51 \times 10^{-3}) + (1.51 \times 10^{-3})(2.2 \times 10^{-6})}$$

إذًا من الواضح أن:

$$\alpha_0 = \alpha_1$$

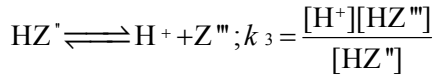
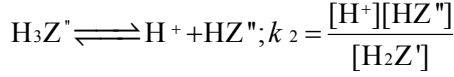
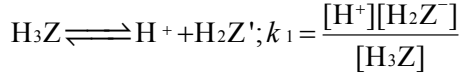
وأن :

$$\alpha_0 = \frac{[H_2Mal]}{C_{Mal}}, \alpha_1 = \frac{[HMal]}{C_{Mal}}$$

$$[H_2Mal] = [HMal^-]$$

إذاً يعتبر المحلول منظمًا.

3- لنأخذ المعادلات الآتية وثابت التأيين.



$$\alpha_0 = \frac{[H_3Z]}{[H_3Z] + [H_3Z'] + [HZ^{2-}] + [Z^{3-}]}$$

$$k_{2Z^-} = \frac{k_1[H_3Z]}{[H^+]} \quad \text{من الثابت } k_1$$

$$[HZ^{2-}] = k_2 \frac{[H_2Z']}{[H^+]} \quad \text{ومن } k_2$$

$$[H_2Z^-] = \frac{k_1[H_3Z]}{[H^+]} \quad \text{ولكن:}$$

$$[HZ''] = \frac{k_1 k_2 [H_3Z]}{[H^+]^2} \quad \text{إذاً:}$$

$$[Z'''] = \frac{k_3 [HZ^{2-}]}{[H^+]} \quad \text{ومن } k_3$$

$$[HZ''] = \frac{k_1 k_2 [H_3Z]}{[H^+]} \quad \text{ولكن:}$$

$$[Z'''] = \frac{k_1 k_2 k_3 [H_3Z]}{[H^+]} \quad \text{إذاً:}$$

ثم بعد ذلك لتناول النتائج التالية:

$$\alpha_0 = \frac{[H_3Z]}{[H_3Z] + \frac{k_1 [H_3Z]}{[H^+]} + \frac{k_1 k_2 [H_3Z]}{[H^+]^2} + \frac{k_1 k_2 k_3 [H_3Z]}{[H^+]^3}}$$

أي أن:

$$\alpha_0 = \frac{[H_3Z]}{H_3Z \left(1 + \frac{k_1}{[H^+]} + \frac{k_1 k_2}{[H^+]^2} + \frac{k_1 k_2 k_3}{[H^+]^3}\right)}$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{\frac{[H^+]^3 + k_1 [H^+]^2 + k_1 k_2 [H^+] + k_1 k_2 k_3}{[H^+]^3}}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + k_1 [H^+]^2 + k_1 k_2 [H^+] + k_1 k_2 k_3}$$

أو:

4- احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول حضر بتركيز 0.1 مولار هيدروكينولين لو أن:

$$k_2 = 6.0 \times 10^{-11}, \quad k_1 = 1.07 \times 10^{-5}$$

5- احسب أيضا الرقم الهيدروجيني لمحلول حضر من حمض الفوسفوريك بتركيز

$$0.1M, \text{ إذا علم أن } k_3 = 4.4 \times 10^{-13}, k_2 = 6.2 \times 10^{-8}, k_1 = 7.1 \times 10^{-3}$$

6- احسب PH لمحلول حضر من مخلوط فوسفات ثنائي الهيدروجين بتركيز 0.01

مولار وفوسفات ثنائي الصوديوم 0.02 مولار إذا علم أن:

$$k_3 = 4.0 \times 10^{-12}, k_2 = 1.05 \times 10^{-7}, k_1 = 6. \times 10^{-3}$$

حل المسائل

4- أولاً: بطريقة التقريب:

$$[H^+] = (k_1 C_{H_2Qu})^{1/2} = [(1.07 \times 10^{-5})(1 \times 10^{-1})]^{1/2} = 1. \times 10^{-3} M$$

$$\alpha_1 = \frac{k_1 [H^+]}{([H^+]^2 + k_1 [H^+] + k_1 k_2)}$$

$$\alpha_1 = \frac{(1 \times 10^{-3})(1.07 \times 10^{-5})}{(10^{-3})^2 + (1 \times 10^{-3})(1.07 \times 10^{-5}) + (1.07 \times 10^{-5} \times 6. \times 10^{-11})}$$
$$= 0.01$$

$$\alpha_2 = \frac{(1.07 \times 10^{-5})(6 \times 10^{-11})}{([H^+]^2 + (1 \times 10^{-3})(1.07 \times 10^{-5}) + (1.07 \times 10^{-5})(6 \times 10^{-11}))}$$
$$= 0.00$$

ومع التقريب الثاني:

$$[H^+] = \alpha_1 C_{H_2PO_4} + 2\alpha_2 C_{H_2PO_4} + \frac{k_w}{[H^+]}$$
$$= (0.01)(1 \times 10^{-1}) + 2(0) \times 1 \times 10^{-1} + \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 1 \times 10^{-3} M$$

يلاحظ أن التقريب  $[H^+] = [H^+]'$

$$\therefore PH = \log(1 \times 10^{-3}) = 3$$

5- باتزان الشحنة:

$$[H^+] = [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + [OH^-]$$

وحيث إن:

$$C_{PO_4^{3-}} = C_{H_3PO_4}$$

$$[H_2PO_4^-] = \alpha_1 C_{H_3PO_4}$$

$$[HPO_4^{2-}] = \alpha_2 C_{H_3PO_4}$$

$$[PO_4^{3-}] = \alpha_3 C_{H_3PO_4}, [OH^-] = \frac{k_w}{[H^+]}$$

إذا بالتعويض:

$$[H^+] = \alpha_1 C_{H_3PO_4} + \alpha_2 C_{H_3PO_4} + \alpha_3 C_{H_3PO_4} + \frac{k_w}{[H^+]}$$

ولتناول التقريب:

$$[H^+] = (k_1 C_{H_3PO_4})^{1/2} = [(7.1 \times 10^{-3})(1 \times 10^{-1})]^{1/2} = 2.7 \times 10^{-2} M$$

$$PH = 1.57$$

وباستخدام رسم  $(\alpha)$  لحمض الفوسفوريك شكل (2) عند  $PH = 1.57$

نحصل على:

$$\alpha_1 = 0.23, \alpha_2' = 0, \alpha_3' = 0$$

$$\begin{aligned} [H^+]'' &= \alpha_1 C H_3 P O_4 + \alpha_2' 2 C H_3 P O_4 + 3 \alpha_3' C H_3 P O_4 + \frac{k_w}{[H^+]} \\ &= (0.23)(1 \times 10^{-1}) + 2(0)(1 \times 10^{-1}) + (3)(0)(1 \times 10^{-1}) \\ &\quad + \frac{10^{-14}}{2.45 \times 10^{-2}} = 2.3 \times 10^{-2} M \end{aligned}$$

وهنا نلاحظ أن الرقم الهيدروجيني بين 1.57، 1.64 وتقريبات أخرى يجب أن تتناول. ولكن الدقة يمكن إيجادها من الرسم البياني، ولإيجاد التقريب الجيد فإننا سوف نحسب  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  لعدة علاقات حسابية.

6- هذا يعتبر محلول منظم.

$$\begin{aligned} k_2 &= \frac{[H^+][HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]} \\ [H^+] &= \frac{k_2 [H_2AsO_4^-]}{[H_2AsO_4^{2-}]}, [H^+]' = k_2 \frac{CH_2AsO_4^-}{CHA_5O_4^{2-}} \\ CH_2AsO_4^- &= 0.01M, CHAsO_4^{2-} = 0.02M \\ [H^+]' &= (1.05 \times 10^{-7}) \frac{0.01}{0.02} = 5.2 \times 10^{-8} M \\ [OH^-]' &= \frac{k_w}{[H^+]'} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5.2 \times 10^{-8}} = 2. \times 10^{-7} M \end{aligned}$$

يلاحظ من القيمة أن المحلول مازال قاعدياً بجزئين ، ولهذا فإن التقريب الثاني يجب أن يجرى.

$$\begin{aligned} [H^+]'' &= k_2 \left( \frac{CH_2AsO_4^- - [H^+] + [OH^-]}{CHA_5O_4^{2-} + [H^+] + [OH^-]} \right) \\ &= 1.05 \times 10^{-7} \left( \frac{10^{-2} - 5.2 \times 10^{-8} + 2. \times 10^{-7}}{2 \times 10^{-2} + 5.2 \times 10^{-8} + 2.0 \times 10^{-7}} \right) \\ &= 5.25 \times 10^{-8} M. PH = 7.28. \end{aligned}$$

7- احسب PH لمحلول 200 مليلتر لمحلول المسألة رقم (6) عندما يضاف 0.001

مولار من حمض الهيدروكلوريك ، مع عدم تغير الحجم.



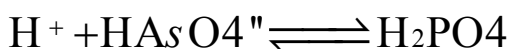
8- احسب PH لمحلول 200 مليلتر لمحلول المسألة رقم (6) عندما يضاف 0.001 مولار من هيدروكسيد الصوديوم مع عدم تغير الحجم.

9- احسب PH لمحلول حضر من مخلوط من NaOH-150 مل تركيز 0.1M إلى 100 مل من حمض الفوسفوريك بتركيز 0.1 مولار.

10- احسب PH- لمحلول بإضافة 0.05 مولار إكسالات الصوديوم إلى واحد لتر من الماء  $k_2 = 6.2 \times 10^{-5}$ ،  $k_1 = 3.6 \times 10^{-2}$

الحل:

7- في هذه المسألة، من الضروري عمل معادلة الاتحاد العنصري قبل إجراء حساب الاتزان انظر التفاعل:



إذاً: عدد مولات زرنبيخات ثنائي الهيدروجين = عدد مولات الهيدروجين  
 [H<sup>+</sup>] المضافة =  $1 \times 10^{-4}$  مول.

وعدد مولات زرنبيخات أحادي الأيدروجين (اليسار) = عدد مولات زرنبيخات أحادي الهيدروجين - عدد مولات زرنبيخات ثنائي الهيدروجين.

$$= (2 \times 10^{-2})(2 \times 10^{-1}) - 1 \times 10^{-4} = 3.9 \times 10^{-3} M$$

إذاً:

$$\frac{3.9 \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-1}} = \frac{HAsO_4^{2-}}{\text{الحجم باللتر}} = CH_2AsO_4^-$$

وعدد مولات HASO<sub>4</sub><sup>2-</sup> الموجودة = (عدد مولات HASO<sub>4</sub><sup>2-</sup> الابتدائية) + (عدد مولات HASO<sub>4</sub><sup>2-</sup> المتكونة).

$$(1 \times 10^{-4})(2 \times 10^{-1})(2 \times 10^{-2}) = 2.1 \times 10^{-3} \text{ مولار}$$

$$\frac{2.1 \times 10^{-3}}{2.0 \times 10^{-1}} = \frac{\text{عدد مولات HASO}_4^{2-} \text{ الموجودة}}{\text{الحجم باللتر}} = CHAsO_4^-$$

ولتتناول بعد ذلك عملية إجراء التقريبات:

التقريب الأول:

$$[H^+]^1 = k_2 \frac{C_{H_2AsO_4^1}}{C_{HAsO_4^{2-}}} = (1.05 \times 10^{-7}) \frac{2.1 \times 10^{-3} / vol}{3.9 \times 10^{-3} / vol}$$

$$= 5.5 \times 10^{-8} M \quad PH = 7.25$$

$$POH = 6.74$$

التقريب الثاني:

$$[H^+]^2 = k_2 \left( \frac{C_{H_2AsO_4^1} - [H^+] + [OH^-]}{C_{H_2AsO_4^{2-}} + [H^+] + [OH^-]} \right)$$

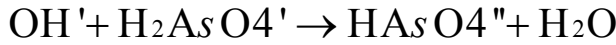
$$= 1.05 \times 10^{-7} \left( \frac{1.9 \times 10^{-3} - 5.6 \times 10^{-8} + 1.8 \times 10^{-7}}{4.1 \times 10^{-3} - 5.6 \times 10^{-8} + 1.8 \times 10^{-7}} \right)$$

$$= 5.6 \times 10^{-8} M$$

إذاً نلاحظ أن:  $[H^+]^2 = [H^+]^1$

ويكون إذاً:  $PH = 7.25$

8- التفاعل بين قاعدة قوية وزرنيخات ثنائي الهيدروجين هو:



عدد المولات من  $H_2AsO_4^{2-}$  المكونة = عدد مولات  $[OH^-]$  المضافة =  $1 \times 10^{-4} M$

عدد المولات المتبقية من  $H_2AsO_4^1$  = (عدد المولات الابتدائية من  $H_2AsO_4^{2-}$ )

- (عدد المولات المكونة من  $HAsO_4^{2-}$ )

$$(1 \times 10^{-2})(2 \times 10^{-1}) - (1 \times 10^{-4}) = 1.9 \times 10^{-3}$$

$$\frac{1.9 \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-1}} = \frac{\text{عدد مولات } H_2AsO_4^1}{\text{المتبقية}} = C_{H_2AsO_4^1} \text{ تركيز } \therefore$$

وعدد مولات  $HAsO_4^{2-}$  الموجودة = (عدد المولات من  $HAsO_4^{2-}$  المكونة) والتي

تساوي:

$$4.1 \times 10^{-4} \text{ M} = (1 \times 10^{-4}) + (2 \times 10^{-1})(2 \times 10^{-2}) =$$

عدد "H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>" الابتدائي + عدد "HAsO<sub>4</sub>" المتكون

$$\frac{4.1 \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-1}} = C_{\text{HAsO}_4} \text{ تركيز } \therefore$$

والآن نقوم بعمل تقريب الاتزان:

التقريب الأول:

$$[\text{H}^+]' = k_2 \frac{C_{\text{H}_2\text{AsO}_4'}}{C_{\text{HAsO}_4''}} = 1.05 \times 10^{-7} \cdot \frac{1.9 \times 10^{-3}}{4.1 \times 10^{-3}} = 4.9 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{OH}' = 2.1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

التقريب الثاني:

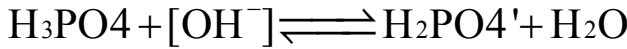
$$[\text{H}^+]'' = k_2' \left( \frac{C_{\text{H}_2\text{AsO}_4'} + [\text{H}^+] + [\text{OH}']}{C_{\text{H}_2\text{AsO}_4''} + [\text{H}^+] - [\text{OH}']} \right)$$

$$= 1.05 \times 10^{-7} \left( \frac{1.9 \times 10^{-3} - 4.9 \times 10^{-8} + 2.1 \times 10^{-7}}{4.1 \times 10^{-3} + 4.9 \times 10^{-8} + 2.1 \times 10^{-7}} \right)$$

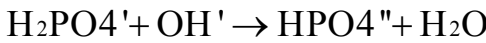
$$= 4.9 \times 10^{-8}$$

$$\text{PH} = 7.31$$

9- في هذه المسألة تم حدوث تفاعلين ما بين:



الأول: كما هو مبين، كل H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> تحول إلى H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>' بعد إضافة NaOH' بتركيز 10<sup>-2</sup> ولكن أضيف 150 مل من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1 مولا. وهذا يعني أنه تحول مرة من H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> إلى H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>'.



$$0.5 \times 10^{-2} \text{ mile} \quad 0.5 \times 10^{-2} \text{ mile} \quad 0.5 \times 10^{-2} \text{ mile}$$

إذًا، العدد المتكون من HPO<sub>4</sub>' بعد إضافة الهيدروكسيد، يكون التركيز

$$2 \times 10^{-2} \text{ M} = \frac{0.5 \times 10^{-2}}{(1 \times 10^{-1} + 1.5 \times 10^{-1})} = C_{\text{H}_2\text{PO}_4''}$$

وتكون الكمية المتبقية من  $\text{H}_2\text{PO}_4'$  = الكمية الابتدائية من  $\text{H}_2\text{PO}_4'$  -

الكمية المتكونة من  $\text{HPO}_4''$

$$\text{H}_2\text{PO}_4' = 1 \times 10^{-2} - 0.5 \times 10^{-2} = 0.5 \times 10^{-2}$$

$$\frac{0.5 \times 10^{-2}}{1 \times 10^{-1} + 1.5 \times 10^{-1}} = \frac{0.5 \times 10^{-2}}{\text{الحجم الكلي}} = C_{\text{H}_2\text{PO}_4'}$$

ويكون تركيز  $\text{H}_2\text{PO}_4'$   $2 \times 10^{-2} =$

هذا المحلول يعتبر محلولاً منظمًا، ويكون التقريب الأول كما يلي:

$$[\text{H}^+]' = k_2 \frac{C_{\text{H}_2\text{PO}_4'}}{C_{\text{H}_2\text{PO}_4''}} = 6.2 \times 10^{-8} \frac{2 \times 10^{-2}}{2 \times 10^{-2}} = 6.2 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{6.2 \times 10^{-8}} = 1.6 \times 10^{-7} \text{ M}$$

التقريب الثاني:

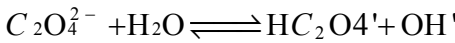
$$[\text{H}^+]'' = k_2 \frac{C_{\text{H}_2\text{PO}_4'} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{C_{\text{H}_2\text{PO}_4''} - [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}$$

$$= 6.2 \times 10^{-8} \left( \frac{2 \times 10^{-2} - 6.2 \times 10^{-8} + 1.6 \times 10^{-7}}{2 \times 10^{-2} + 6.2 \times 10^{-8} + 1.6 \times 10^{-7}} \right) = 6.2 \times 10^{-8} \text{ M}$$

إذاً التقريب الأول = التقريب الثاني، وعليه فإن:

$$\text{PH} = 7.21$$

9- تعتبر هذه المعادلة حالة تحلل:



التقريب الأول:

$$[\text{OH}^-]' = \left( \frac{10^{-14}}{k_2} C_{\text{C}_2\text{O}_4} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{(10^{-14})(5 \times 10^{-7})}{6.2 \times 10^{-5}}} = 2.8 \times 10^{-6} \text{ M}$$

التقريب الثاني:

$$[\text{OH}^-]'' = \frac{k_w}{k_2} (C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} - [\text{OH}^-]')^{1/2}$$

$$= \left[ \left( \frac{10^{-14}}{6.2 \times 10^{-5}} \right) (5 \times 10^{-7} - 2.8 \times 10^{-6}) \right]^{1/2} = 2.8 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{POH} = 5.55 \cdot \text{PH} = 8.45. \quad \text{إذًا:}$$

11- احسب PH لمخلوط مكون من 200 مليلتر من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1 مولار و 100 مل من حمض الطرطريك بتركيز 0.1 مولار  
 $k_1 = 2 \times 10^{-3}$   $k_2 = 8.9 \times 10^{-5}$ .

12- احسب PH لمحلول من 0.1 مولار من ساليولات الصوديوم الهيدروجينية .

$$k_1 = 1.07 \times 10^{-5} \quad k_2 = 1 \times 10^{-13}$$

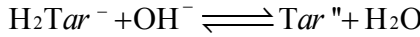
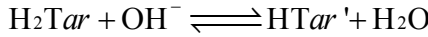
13- احسب PH لمحلول مكون من 100 مل من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1 مول إلى 100 مل من حمض الفوسفوريك بتركيز 0.1 مولار.

14- لماذا نقول إن فيتالات البوتاسيوم الهيدروجينية محلولاً منظماً. انظر شكل (3).

الحل:

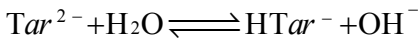
11- يتم في التفاعل هنا تفاعلان بين هيدروكسيد الصوديوم وحمض الطرطريك،

وتركيزهما  $2 \times 10^{-2}$  مولار،  $10^{-2}$  مولار على التوالي:



والآن كل الرموز المستخدمة  $\text{HTar}'$ ،  $\text{H}_2\text{Tar}$  هما لكل  $\text{Tar}''$  المتبقية. هذا التحلل كما

يلي:



التقريب الأول:

$$C_{\text{Tar}^{2-}} = \frac{0.01\text{M}}{0.3\text{liter}} = 3.3 \times 10^{-2}\text{M}$$

$$[\text{OH}^-]' = \left( \frac{k_w}{k_2} C_{\text{Tar}^{2-}} \right) = \left( \frac{10^{-14}}{8.9 \times 10^{-5}} \cdot 3.3 \times 10^{-2} \right) \frac{1}{2}$$

التقريب الثاني:

$$[\text{OH}^-]'' = \sqrt{\frac{k_w}{k_2} C_{\text{Tar}^{2-}} - [\text{OH}^-]'}$$

$$= \frac{10^{-14}}{8.9 \times 10^{-5}} (3.3 \times 10^{-2} - 1.9 \times 10^{-6}) = 1.9 \times 10^{-6} \text{ M}$$

إذاً: التقريب الأول = التقريب الثاني، وبذلك:

$$\text{POH} = 5.72 \quad \text{PH} = 8.28$$

12- تحليل الساليسلات: نأخذ التقريب الأول؛ وهذا بسبب أن:

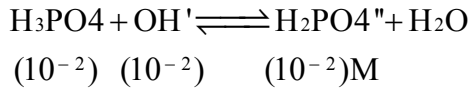
$$C_{\text{HSal}} = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+]' = \sqrt{k_1/k_2} = (1.07 \times 10^{-3})(1 \times 10^{-13}) = 1 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$\therefore \text{PH} = 8.0$$

وهنا لا يتطلب الأمر تقريباً آخر.

13- التفاعل بين حمض الفوسفوريك وهيدروكسيد الصوديوم على النحو التالي:



إذاً: نلاحظ أن الوسط يحتوي على عنصرين؛ وهما الماء وأيونات الفوسفات الثنائية الهيدروجينية.

عدد المولات المتكونة من  $\text{H}_2\text{PO}_4^- = 10^{-2}$  مول.

$$\frac{\text{عدد المولات المتكونة من } \text{H}_2\text{PO}_4^-}{\text{حجم المحلول باللتر}} = C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$$

$$\frac{10^{-2}}{10^{-1} + 10^{-1}} =$$

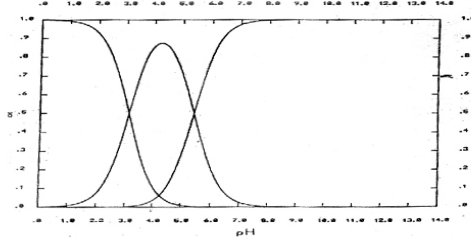
والآن نقوم باستخدام التقريب الأول:

$$[\text{H}^+]' = \sqrt{k_1 k_2} = 17.1 \times 10^{-2} (6.2 \times 10^{-8}) = 2.1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{PH} = 4.68$$

$$k_1 = 8.00 \times 10^{-4}$$

$$k_2 = 4.00 \times 10^{-6}$$



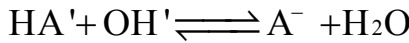
شكل (3) بياني يوضح توزيع الرسم البياني لحمض الفيثاليك.

عيارية حمض ضعيف أحادي البروتون مقابل قاعدة قوية

لنفترض أنه أجريت عيارية ما بين 100 مل لتركيز 0.1 مول من حمض الأسيتيك ( $ka = 1 \times 10^{-5}$ )، ومحلول من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1 مولار. حيث يوجد أربع حالات لشكل العيارية.

الحالة الأولى: لا إضافة الهيدروكسيد الصوديوم إلى الوسط، وبالتالي نجد أن الحمض هو الوحيد في الوسط ذو التركيز 0.1 مول.

الحالة الثانية: أضيف بعض من هيدروكسيد الصوديوم إلى الوسط، ولكن تلك الكمية ليست كافية للتفاعل مع كل الحمض، وحالة الوسط هو ما بين القاعدة والحمض إذًا:



وحقيقة الأمر، فإن هذا التفاعل واقع بعيدا عن منطقة الاتزان وهو ما قبلها أي واقع في المنطقة اليسار؛ بسبب أن الاتحاد العنصري واحد - لواحد. وهنا يمكن القول: إن التفاعل متكون من واحد مليمول من الحمض إلى مليمول من القاعدة، وهذا يعني 1.0 مول.

عدد المليمول من  $\infty$  = (عدد المليمول به  $\infty$ ) (عيارية M من  $\infty$ ).

(عدد المليمول من المتكون A') = (عدد المضاف من المليمول A')

(عدد المليمول من HA المتبقية) = (عدد المليمول الابتدائية HA) - (عدد المليمول

من المتكون A').

ويلاحظ أن المحلول في الحالة الثانية يعتبر محلولاً منظماً؛ حيث إن الإناء يحتوي على كل

من الحمض والقاعدة.

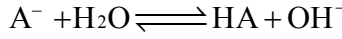
$$C_{HA} > 0, C_{A'} < 0$$

والتطبيق البسيط غالباً ما يطبق عندما 10، 90 في المائة للحمض بدءاً من التفاعل. وفي الحالة الثالثة: يتم إضافة القدر الكافي من هيدروكسيد الصوديوم إلى إناء العيارية، ولهذا فإننا نكون قد وصلنا إلى نقطة النهاية، ويكون عدد المليمول من HA المتبقية = صفر.

عدد المليمول من المتكون A' = عدد المليمول من OH' المضافة.

$$C_{HA^{2-}} = 0, C_{A'} > 0$$

وبسبب أن تركيز الحمض = بصفر، بينما تركيز A' عالٍ، والتحلل المتكون من A' يعين PH للمحلول.



وفي الحالة الرابعة: انتهت نقطة التعادل ووصلت إلى ما بعد نقطة التعادل، وحيث توجد زيادة لقاعدة قوية في المحلول، هذه الزيادة من القاعدة القوية تعين [OH<sup>-</sup>].

$$\frac{\text{عدد المليمول من } [OH^-] \text{ الزيادة}}{\text{عدد المليمول المحلول}} = [OH^-]$$

وفي العادة غالباً ما نستخدم التقريب الأول في الحالات الأربع؛ وذلك لحساب PH - لمحلول العيارية، وتركيز PH المعينة للحالات الأربع وكلها تتراوح ما بين 0.1M، 0.01M. ولنحسب الآن قيم PH المحلول في العيارية عند إضافة 0، 25، 50، 90، 100، 125، 150 مليلتر من تركيز 0.1 مولار من هيدروكسيد الصوديوم المضافة.

أ- عند الصفر من هيدروكسيد الصوديوم: إذاً

$$[H^+] = \sqrt{ka C_{HA}}, ka = 1. \times 10^{-5} M$$

$$C_{HA} = 0.1M$$

$$[H^+] = [1 \times 10^{-5} M \times 0.1]^{1/2} = 1 \times 10^{-3}$$



ب- 25 مليلتر من هيدروكسيد الصوديوم - هي مرحلة المنظم، وتقع ما بين 10%،  
90% من التفاعل مع حمض الأسيتيك:

∴ عدد المليمول للمتكون A' = عدد المليمول بعد إضافة [OH]

$$= 0.1 \times 25 = 2.5 \text{ مليمول.}$$

$$\text{إذا: تركيز CA}' = \frac{\text{عدد المليمول من المتكون A}}{\text{عدد المليلتر للمحلول}} = \frac{2.5}{125}$$

$$= 2 \times 10^{-2} \text{ مول}$$

ويكون عدد المليمول للمتبقي HP = عدد المليمول الابتدائي HA - عدد المليمول  
للمتكون A'

$$= (100 \times 0.1) - (25.0 \times 0.1) = 7.5 \text{ مليمول.}$$

ويكون تركيز الحمض المتبقي حينئذ  $C_{HA} = \frac{7.5}{125}$   
ويكون المحلول المنظم:

$$[H^+] = ka \frac{CHA}{CA^-} = 1 \times 10^{-5} \times \frac{7.5}{2.5} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$PH = 4.52$$

ج- عند 50 مليلتر من هيدروكسيد الصوديوم . وهذه الحالة مازالت في حالة المنظم  
(منطقة المنظم).

عدد المليمول من A' المتكون = عدد المليمول من OH' المضافة

$$= 0.1 \times 50 = 5.0 \text{ مليمول}$$

$$\text{ويكون تركيز CA}' = \frac{\text{عدد المليمول للمتكون A}'}{\text{الحجم للمحلول}} = \frac{5.0}{150} = 0.033 \text{ مول}$$

ويكون تركيز الحمض المتبقي = (عدد المليمول من HA الابتدائية) - عدد المليمول  
للمتكون A''.

$$= 5.0 \text{ مليمول} = 0.1 \times 50 - 0.1 \times 100$$

ويكون CHA إذاً  $\frac{5}{150} = 0.033$  مليمول وهو بذلك مساوٍ للأستاتان، ويعني منطقة المنظم.

وحينئذ  $[H^+]$

$$[H^+] = ka \frac{CHA}{CA'} = 1 \times 10^{-5} \times \frac{5.0}{5.0} = 1 \times 10^{-5}$$

ومن المهم أن نلاحظ أن المضاف من NaOH وما زال في مرحلة أو منطقة المنظم، وفي منطقة نقطة العيارية للحمض الضعيف.

$$ka = [H^+]$$

$$PH = -\log 1 \times 10^{-5} = 5.0$$

د- عند 90 ماليلتر من هيدروكسيد الصوديوم . وأيضا في منطقة المحلول المنظم.

عدد المتكون من  $[A'] =$  عدد المليمول من  $[OH^-]$  المضافة.

$$= 0.1 \times 90 = 0.09 \text{ مليمول.}$$

$$\text{ويكون تركيز } A^- = \frac{9.0}{190} = 0.047 \text{ مليمول.}$$

ويصبح عدد المليمول للمتبقي HA = عدد المليمول من الحمض الابتدائي - عدد المليمول من المتكون  $A'$ .

$$= 0.1 \times 10 - 0.1 \times 90 = 1.0 \text{ مليمول.}$$

$$\text{ويكون تركيز } C_{HA} = \frac{\text{عدد المليمول المتبقي من HA}}{\text{عدد المليلترات للمحلول}} = \frac{1.0}{190} = 5.26 \times 10^{-3} \text{ مليمول}$$

وهذا ومازلنا في مرحلة المحلول المنظم إذاً:

$$[H^+] = ka \frac{CHA}{CA^-} = 1 \times 10^{-5} \frac{1.0}{9.0} = 1.11 \times 10^{-6} M$$

$$PH = 5.95$$

عند 100 مل من هيدروكسيد الصوديوم. في هذه الحالة يكون  $CHA = 0$

أي أن عدد المليمول للمتكون  $A' =$  (عدد المليمول من  $OH^-$ )

$$10 = 0.1 \times 100 = \text{مليمول}.$$

$$0.05 = \frac{10}{200} = C_{A^-} \text{ ويكون مليمول}.$$

ونأخذ:

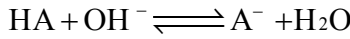
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{k_w}{k_a} C_{A^-}} = \left[ \frac{10^{-14}}{10^{-5}} \times 0.05 \right]^{1/2} = 7.07 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{POH} = 5.15$$

$$\text{PH} = 8.85$$

وعند هذه المرحلة لا نحتاج إلى نقطة النهاية 7.0 مثلاً.

وعند 125 من هيدروكسيد الصوديوم . يلاحظ حدوث زيادة من القلوي، ومعادلة الاتحاد العنصري هي:



وهذا يوضح بعد نقطة النهاية. ويكون:

عدد المليمول من  $[\text{OH}^-]$  - الزيادة = عدد المليمول من  $[\text{OH}^-]$  المضافة. فقط الزيادة

بمعنى

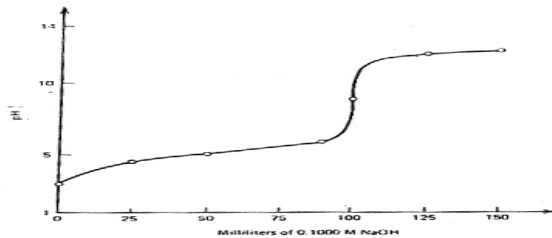
$$2.5 = 0.1 \times 25 = [\text{OH}^-] \text{ مليمول من القاعدة.}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{عدد المليمول من } [\text{OH}^-] \text{ الزيادة}}{\text{المحلول الكلي}} = \frac{2.5}{225} = 1.11 \times 10^{-2} \text{ مليمول من الهيدروكسيد}$$

ويلاحظ أن هذه المنطقة قد تحطت مرحلة المحلول المنظم.

ز- عند 150. يلاحظ أن POH عند تلك المنطقة هي = 12.30 ، والمنحنى يمكن وصفه

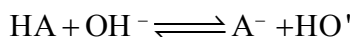
لمثل تلك المسألة أو معادلات أخرى، انظر الشكل (4).



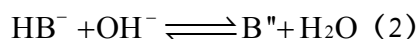
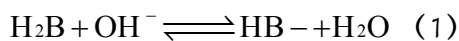
شكل (4) عيارية حمض الأسيتيك مقابل هيدروكسيد الصوديوم، وتغير PH مقابل الحجم.

عيارية حمض ضعيف، يسلك مسلك حمض عديد البروتون مقابل قاعدة قوية.  
 Titration of weak, will behave Polyprotic acids with strong bases  
 عموماً فإن الجهاز المستخدم في عيارية الأحماض الضعيفة عديدة البروتون هو نفسه  
 المستخدم للأحماض الضعيفة الأحادية البروتون مع القاعدة القوية.

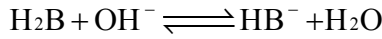
ونفترض أن إناء العيارية يحتوي على 100 مل لمحلول تركيزه 0.1 مول من  
 $H_2B$  ( $K_1 = 10^{-4}$ ,  $K_2 = 10^{-7}$ ) مقابل تركيز 0.1 مولار من الهيدروكسيد. ففي حالة  
 أحادي البروتون للحمض الضعيف، توجد عيارية واحد فقط مع الهيدروكسيد على النحو  
 التالي للمعادلة:



حيث واحد بروتون فقط هو المستبدل من HA، ولكن بالنسبة لثنائي البروتون وليكن  
 $H_2B$ ، ومن ناحية أخرى يوجد اثنان من البروتون، وهما المشتركان في التفاعل. يعني عندما  
 ينتهي التفاعل الأول أو المرحلة الأولى تبدأ المرحلة الثانية من التفاعل على هذا النحو:



وهذا يعني عند انتهاء التفاعل الثاني، وعندما تكون كمية الهيدروكسيد كافية لإتمام  
 التفاعل في المرحلتين الأولى والثانية ويحول الحمض إلى  $B^{2-}$ .  
 وبعد تلك المرحلة يحدث الارتفاع في قيمة  $PH'$ ، وهذا يعود إلى عدم وجود بروتون، سواء  
 من  $H_2B$  أو  $HB^-$ ، ليتفاعل مع مجموعة الهيدروكسيد وفي هذه الحالة من التفاعل توجد  
 ست حالات كيميائية للدراسة والمناقشة للتنبؤ عن شكل العيارية.  
 الحالة الأولى: حيث لا يوجد هيدروكسيد صوديوم مضافاً إلى إناء العيارية لكي يتفاعل مع  
 الحمض الابتدائي  $H_2B$ .  
 الحالة الثانية: يتفاعل مع المنطقة في منحنى العيارية قبل أول نقطة للنهاية، ويكون التفاعل مع  
 القاعدة القوية  $[OH^-]$  والحمض الضعيف الثنائي البروتون وهو:



ومرحلة الاتزان عند تلك النقطة تقع بعيداً عن منطقة الاتزان، ومازلنا في المنطقة اليمينية من المعادلة، ولكن يوجد على الأقل نوع من التفاعل، وحيث تكون  $\text{HB}^-$  وفقدت كمية من الحمض  $\text{H}_2\text{B}$ .

ويكون حينئذ عدد المليمول من  $\text{HB}^-$  المتكون = عدد المليمول من الهيدروكسيد المضاف. ويصبح عدد المليمول المتبقي من  $[\text{H}_2\text{B}]$  = عدد المليمول الابتدائي من  $[\text{H}_2\text{B}]$  - عدد المليمول من  $[\text{OH}^-]$  المضاف.

أو يمكن القول: عدد المليمول المتحول من  $\text{H}_2\text{B}$  = عدد المليمول من الهيدروكسيد المضاف. ويصبح المحلول في هذه الحالة الموجود في القارورة محلولاً منظماً، وهذا بسبب وجود كمية من  $\text{H}_2\text{B}$  - عالية،  $\text{HB}^-$ ، ويكون التنظيم كما يلي:



والتطبيق للتقريب البسيط، يطبق في المرحلة ما بين 10% ، 40% للحمض المتحول إلى  $[\text{HB}^-]$ .

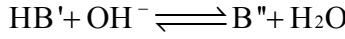
وفي الحالة الثالثة: يلاحظ أن كمية الهيدروكسيد المضافة كافية تماماً لتحويل  $\text{H}_2\text{B}$  إلى  $\text{HB}^-$ ، ولكن  $\text{HB}^-$  - غير كاملة التحويل إلى  $\text{B}^{2-}$  ومن ناحية أخرى، أول نقطة نهاية قد تكون تمت.

- عدد المولات من  $\text{H}_2\text{B}$  المتبقية = صفر.
- عدد المولات المتكونة من  $\text{HB}^-$  = عدد المولات من  $\text{OH}^-$  المضافة.
- عدد المولات المتكونة من  $\text{B}^{2-}$  = صفر

أي أن:



وهذا يعود إلى وجود الكمية العالية من  $\text{HB}^-$ ، بينما التركيز لكل من  $\text{H}_2\text{B}$ ،  $\text{HB}^-$  بصفر، وعتارية المحلول (إناء العتارية) عند أول نقطة عتبر محلولاً موقوفاً أو مقيداً. والحالة الرابعة: في هذه المرحلة تكون مرحلة نقطة النهاية الأولى قد تمت، ولكن ما قبل نقطة النهاية الثانية، وإضافة كمية من هيدروكسيد الصوديوم كافية لتحويل بعض من  $[\text{HB}']$  إلى  $[\text{B}'']$ ، ويصبح التفاعل على النحو التالي:



وعند هذه المرحلة يقع الاتزان ما بعد المنتصف، وفي الناحية اليمين من المعادلة، وقبل الوصول إلى النهاية، وهذا يعود إلى أن التفاعل يخضع للإيجاد العنصري واحد لواحد، وهذا يعني أن القدر المضاف من  $[\text{OH}^-]$  هو نفس القدر المتحول إلى  $[\text{B}'']$ .

ويكون النقص في  $\text{HB}'$  هو نفس الكمية المتحولة أو المضافة من  $[\text{OH}^-]$  ويكون:

عدد المليمول من  $[\text{B}^{2-}]$  المتكونه = عدد المليمول من  $[\text{OH}^-]$  المضافة بعد نقطة البداية، أي من أول نقطة نهاية.

عدد المليمول من  $[\text{HB}']$  المتبقية = عدد المليمول من  $\text{HB}'$  المتكونه من المرحلة الأولى كاملاً - عدد المليمول من  $[\text{OH}^-]$  المضافة من بداية المرحلة الأولى، أو بعد نقطة النهاية الأولى.

عدد المليمول من  $[\text{HB}']$  الابتدائية = عدد المليمول حتى آخر نقطة من  $[\text{OH}^-]$  المضافة من بداية نقطة النهاية الأولى.

عدد المليمول من  $[\text{HB}']$  المتبقية = عدد المليمول حتى النهاية الأولى المضافة من  $[\text{OH}^-]$  - عدد المليمول من  $[\text{OH}^-]$  المضافة بعد نقطة النهاية الأولى.

والمحلول في هذه الحالة الرابعة عتبر أيضاً محلولاً منظمًا، وهذا يعود إلى وجود كمية عالية، وانتهاء كل  $\text{HB}'$  وكذلك وجود  $\text{B}''$ .

أي أن:



وفي هذه المرحلة يتم تطبيق التقريب البسيط ما بين 10%، 90% من [HB'] المتحول إلى [B"].

الحالة الخامسة: وهنا تعتبر كمية هيدروكسيد  $NaOH$ ، كافية بالقدر الكافي المضافة إلى القارورة، ولكي يتحول HB' إلى B" ولكن لا وجود في هذه الحالة لـ [OH<sup>-</sup>] في المحلول، والحالة الخامسة تعتبر نقطة نهاية للتفاعل فقط، أو يمكن القول إن المحلول من الحمض HB' قد تحول كاملاً إلى B" ، ويصبح الوسط حينئذ:

عدد المليمول من [H<sub>2</sub>B] المتبقية = صفر.

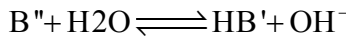
عدد المليمول من [HB'] المتبقية = صفر.

عدد المليمول من [B"] المتكونة = عدد المليمول المضافة من [OH<sup>-</sup>] ما بعد الانتهاء من النهاية الأولى.

أي أن:



وبسبب عدد وجود كل من  $C_{H_2B}$ ،  $C_{HB^-}$  في الوسط، تصبح B" عالية، ويكون المتكون من B" هو المعين للرقم الأيروجيني PH للمحلول.



الحالة السادسة: انتهت نقطة النهاية الثانية، وأصبحت في مرحلة غير تلك المرحلة، وهي الزيادة من هيدروكسيد الصوديوم، وهنا يكون التقييم للرقم الأيروجيني بناءً على زيادة [OH<sup>-</sup>] في الوسط.

$$[OH^-] = \frac{\text{عدد المليمول من } [OH^-] \text{ الزائد}}{\text{عدد المليلتر للمحلول}}$$

ولنبداً في تعيين PH عند الإضافات من الهيدروكسيد حيث الآتي: 50، 100، 150، 200، 250، لتركيز 0.1 مولار إلى إناء العيارية (الدورق).

أولاً: المرحلة الأولى، وعندها يكون المحلول كاملاً من  $H_2B$  التركيز 0.1 مولار:

$$k_1 = 1 \times 10^{-4}, k_2 = 1 \times 10^{-7}$$

كمية هيدروكسيد الصوديوم بصفر. هذه الحالة:

$$[H^+] = \sqrt{k_1 C_{H_2B}} = (10^{-4} \times 0.1)^{1/2} = 3.16 \times 10^{-3} M$$

ب- عند 50 مليلتر من هيدروكسيد الصوديوم، وهي مرحلة المحلول المنظم.

عدد المليمول المتكون من  $HB^-$  = عدد المليمول من  $[OH^-]$  المضاف، ويكون التركيز  $HB^-$

$$\frac{0.5}{150} = \frac{\text{عدد المليمول من } HB^-}{\text{عدد المليلترات}} =$$

أي أن التركيز  $0.5 = 0.1 \times 50 = 0.5$  مليمول

ويكون عدد المليمول من  $H_2B$  المتبقية = عدد المليمول من  $H_2B$  الابتدائية - عدد

المليمول من  $HB^-$  المتكونة.

$5.0 = 50 \times 0.1 - 100 \times 0.1 =$  عدد المليمول من  $H_2B$  متبقية، ويكون التركيز.

$$\frac{5}{150} = \frac{\text{عدد المليمول المتبقية من } H_2B}{\text{عدد المليمول للمحلول}} = C_{H_2B}$$

وهي منطقة لمحلول منظم  $H_2B, HB^-$

ويكون تركيز:

$$[H^+] = k_1 \frac{C_{H_2B}}{C_{HB^-}} = 10^{-4} \times \frac{5/vol.}{5/vol.} = 10^{-4} M$$

لاحظ أن النقطة ما بين صفر مليمول من هيدروكسيد الصوديوم وأول نقطة تعادل في

العيارية، يلاحظ أن العيارية ثنائية الحمض للبروتون.

ج- عند 100 مليلتر من  $[OH^-]$  - الحالة الثالثة، وهنا  $HB^-$  هي المعينة للرقم الهيدروجيني

PH، أي أن

$$C_{H_2B} = 0, C_{H_2B^-} > 0, C_{B^{2-}} = 0$$

ويكون عدد المليمول من  $HB^-$  المتكونه = عدد المليمول من  $[OH^-]$  المضافة.

أي أن:



$$= 0.1 \times 100 = 10 \text{ مليمول.}$$

ويكون:

$$5 \times 10^{-2} \text{ مول} = \frac{10}{200} = \frac{\text{عدد المليمول من HB}^-}{\text{عدد المليلترات من المحلول}} = C_{\text{HB}^-}$$

وعند هذه المرحلة يكون التقريب الأول هو:

$$[\text{H}^+] = (k_1 k_2)^{1/2} = (1 \times 10^{-4} \times 1 \times 10^{-7})^{1/2} = 3.16 \times 10^{-7} \text{ M}$$

وتكون PH = 6.5

د- عند 150 مل بين  $[\text{OH}^-]$  وأيضًا يعتبر الوسط محلولًا منظمًا مكونًا من  $\text{HB}^-$  ،  $\text{B}^-$  ويكون عدد المليمول المتكون من  $[\text{B}^{2-}] =$  عدد المليمول بعد إضافة  $[\text{OH}^-]$  بعد مرور أول نقطة نهاية  $= 0.1 \times 50 = 5.0$  مليمول.

وتكون:

$$\frac{5.0}{250} = \frac{\text{عدد المولات من B}^-}{\text{عدد المليلترات من المحلول}} = C_{\text{B}^-}$$

عدد المليمول من  $\text{HB}^-$  المتبقية = عدد المليمول من  $[\text{OH}^-]$  المضافة حتى أول نقطة تعادل -  
عدد المليمول من  $[\text{OH}^-]$  المضافة بعد مرور أول نقطة تعادل  
 $= 0.1 \times 50 - 0.1 \times 100 = 5$  مليمول.

$$\frac{5}{250} = \frac{\text{عدد المليمول من HB}^- \text{ المتكون}}{\text{عدد المليلترات من المحلول}} = C_{\text{HB}^-}$$

ويعتبر محلولًا منظمًا مكونًا من  $\text{HB}^-$  ،  $\text{B}^-$

ويطبق القانون لإيجاد PH - التقريب الأول:

$$[H^+] = k_2 \frac{C_{HB'}}{C_{B''}} = 1 \times 10^{-7} \times \frac{5.0/vol.}{5.0/vol.} = 1.10^{-7} M$$

ولاحظ أن هذه الحالة بعد نقطتي التعادل الأولى والثانية في العيارية، يلاحظ أن الوسط يسلك حمضًا ثنائي البروتون.

$$[H^+] = k_2, PH = 7$$

هـ - عند 200 من هيدروكسيد الصوديوم. الحالة الخامسة المطبقة هنا.

وهنا B'' هو المتكون والمعين للرقم الأيروجيني. وعدد المليمول من  $[OH^-]$  هي المضافة بعد مرور نهاية نقطة التعادل الأولى  
 $10.0 = 0.1 \times 100 =$  مليمول.

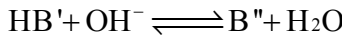
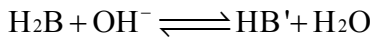
$$10^{-2} \times 3.33 = \frac{10}{300} = \frac{\text{عدد المليمول من B'' المتكون}}{\text{عدد المليلترات من المحلول}} = C_{B''}$$

وتكون B'' المعينة للرقم الأيروجيني:

$$[OH^-]' = \left( \frac{k_w}{k_2} C_{B''} \right)^{1/2} = \left( \frac{10^{-14}}{\times 10^{-7}} \times 3.33 \times 10^{-2} \right)^{1/2} = 5.77 \times 10^{-5} M$$

$$POH = 4.44, PH = 9.76$$

و- عند 250 مل من  $[OH^-]$ . تطبيق الحالة السادسة الآن؛ حيث توجد زيادة من  $[OH^-]$  في الوسط. وبكتابة الاتحاد العنصري.



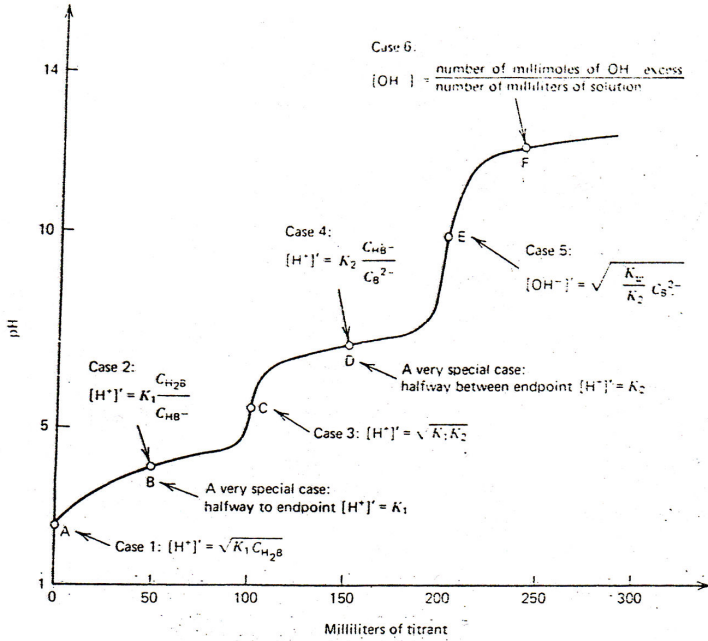
وهنا نقرر أنه بعد انتهاء نقطة التعادل الثانية يكون الآتي:

عدد المليمول من  $[OH^-]$  الزائدة = عدد المليمول  $[OH^-]$  المضافة - (2) عدد المليمول من  $H_2B$  الابتدائية.

$$5.0 = 250 \times 0.1 - 2 \times 100 \times 0.1 =$$

وتكون  $[OH^-]$  =  $\frac{\text{عدد المليمول من } [OH^-] \text{ الزائدة}}{\text{عدد المليلترات من المحلول}} = \frac{5}{350} = 1.428 \times 10^{-2}$  مول.  
وتصبح POH إذًا = 1.84

ومن هذا المسار لهذه السلسلة الطويلة من العيارية ، يكون منحنى العيارية الممثل في الشكل التالي:



شكل (5) عيارية حمض ضعيف ثنائي البروتون مع قاعدة قوية

### العيارية لأي حمض ضعيف عديد البروتون مع قاعدة قوية:

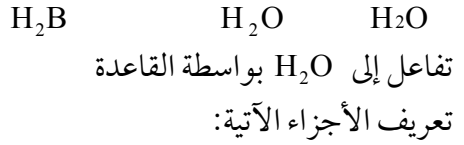
(Titration of any Polyprotics with strong bases)

ليست كل الأحماض عديدة البروتون تأخذ مسلكاً موحداً. والقيم العديدة من الثوابت للتأين المتتالية، تظهر قيماً ليست منفصلة بعامل للقيمة 100، وعندما تكون الثوابت للتفكك متقاربة ببعضها. فالتقريب البسيط يمكن أن يساعد في حساب نقاط منحنى العيارية لكل الأحماض عديدة البروتون، بدءاً من الاحتراق الأولي، ومن الصعب في هذه الحالات، حساب  $[H^+]$  في جزئية التراكيز وثوابت التأين المتعاقبة. فما العمل؟

لحساب حجم المحلول المعيار الذي يجب أن يضاف ليعطي محلولاً فورياً لقيمة  $[H^+]$ ، والتقريب المستخدم للأحماض التي لها سلوك عديد البروتون. ويكون الحجم من سماحة خاصة بقيمة ذات تركيز  $[H^+]$ ، وبعد ذلك يمكن حسابها.

أولاً: نفترض أن ثوابت محلول التحليل ذات حجم معلوم من الأحماض عديدة البروتون  $H_2B$ ، وثوابت تركيز أيون الهيدروجين الكلي  $[H^+]$  سيعطي بالتعبير.

$$[H^+] = [H^+] + [H^+] - \text{من } [H^+] = [H^+]$$



$-Cp$  تركيز القاعدة القوية المضافة (خلال التحليل)، والمتحولة بعد ذلك إلى ماء.

$$[OH^-] = [H^+]H_2O$$

$$[H^+]H_2B = CH / H_2B$$

باستخدام الأجزاء المعلومة، نحصل على:

$$[H^+] = CH / H_2B + [OH^-] - Cb$$

وباستخدام كتب كيميائية بسيطة:

$$CH / H_2B = [HB^-] + 2[B^{2-}]$$

بالاستبدال في المعادلة السابقة:

$$[H^+] = [HB^-] + 2[B^{2-}] + [OH^-] - Cp$$

$$[OH^-] = \frac{kw}{[H^+]}$$

$$\therefore [H^+] = [HB^-] + 2[B^{2-}] + \frac{kw}{[H^+]} - Cp$$

ولنتذكر  $-Cp$  مجموع تركيز كل مكونات عناصر  $\beta$  ولنتذكر الدالة  $(\infty)$

$$[\text{HB}^-] = \alpha_1 C_B$$

$$[\text{B}^{2-}] = \alpha_2 C_B$$

$$[\text{H}^+] = \alpha_1 C_B + 2 \alpha_2 C_B + \frac{kw}{[\text{H}^+]} - C_b$$

ونحن نحاول تعريف أجزاء أخرى:

M - مولاربه القاعدة في الساحة.

$\chi$  - كمية القاعدة المضافة من الساحة.

V - الحجم الابتدائي للحمض  $\text{H}_2\text{B}$ .

$(C_{\text{H}_2\text{B}}^0)$  - التركيز الابتدائي للحمض  $\text{H}_2\text{B}$  في المحلول (في إناء العيارية).

$(v + \chi)$  حجم المحلول  $\text{H}_2\text{B}$  - عند أي لحظة من المعايرة.

وعند عوم أي إضافة لقاعدة الوسط (حمض فقط) فإن:

$$C_B = C_{\text{H}_2\text{B}}$$

وعند أي لحظة وعند أي فترة زمنية من المعايرة تكون:

$$C_B = C_{\text{H}_2\text{B}} \left( \frac{V}{V + \chi} \right), C_b = M \left( \frac{V}{V + \chi} \right)$$

ونحاول الآن إعادة توزيع المعادلة:

$$[\text{H}^+] = \alpha_1 C_B + 2 \alpha_2 C_B + \frac{kw}{[\text{H}^+]} - C_b$$

أي أن:

$$C_b = \alpha_1 C_B + 2 \alpha_2 C_B + \frac{kw}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+]$$

وعليه يمكن استبدال الجزء الجديد في الشكل:

$$M \left( \frac{\chi}{V + \chi} \right) = \alpha_1 C_{\text{H}_2\text{B}}^0 \left( \frac{V}{V + \chi} \right) + 2 \alpha_2 C_{\text{H}_2\text{B}}^0 \left( \frac{V}{V + \chi} \right) + \frac{kw}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+]$$

ولنصل في النهاية قيمة ( $\chi$ ) وهي:

$$\chi = \frac{\alpha_1 C_{H_2B}^{\circ} + 2 \alpha_2 C_{H_2B}^{\circ} + \frac{kw}{[H^+]} - [H^+]v}{(M - \frac{kw}{[H^+]} + [H^+]}$$

والمعادلة الأخيرة هي التعبير الكامل لحساب نقاط التعادل قبل نهاية نقطة التعادل.

والرموز  $[H^+]$ ،  $C_{H_2B}^{\circ}$ ،  $M$ ،  $V$ ، وبجانب قيم  $K$  أو جداول قيم  $\alpha$  المبنية، يمكن لنا حساب القاعدة القوية المطلوبة للوصول للقيمة الخاصة للرمز  $[H^+]$ ، وتحت ظروف خاصة يمكن أن يبسط التعبير. فلنفترض أن:

$$\begin{aligned} & \alpha_1 C_{H_2B}^{\circ} + 2 \alpha_2 C_{H_2B}^{\circ} \gg [H^+] \\ & M \gg [H^+] \\ & [H^+][HO^-] = \frac{kw}{[H^+]} \end{aligned}$$

هذه المعادلة تصبح:

$$\chi = \frac{(\alpha_1 C_{H_2B}^{\circ} + 2 \alpha_2 C_{H_2B}^{\circ})v}{M}$$

ولكن لو:

$$M = C_{H_2B}^{\circ} = 0.100M$$

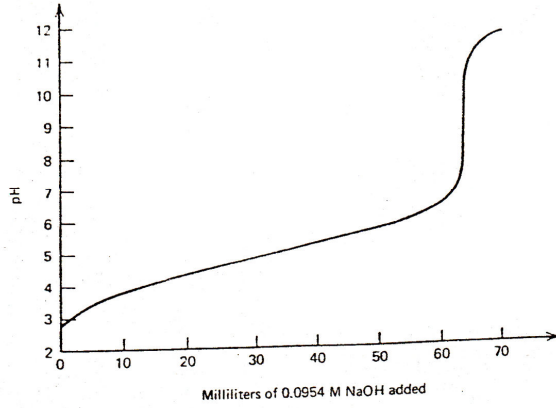
فإن:

$$\chi = \frac{(\alpha_1 + 2 \alpha_2)(1.10)}{0.1}$$

$$\chi = (\alpha_1 + 2 \alpha_2)v \quad \text{أو:}$$

هذا التعبير في المتاح عند منطقة متوسطة للمنحنى.

مثال: ارسم منحنى العيارية 50.2 مليلتر بتركيز 0.0617 مولار لحمض السكستيك.



شكل (6) رسم بيانات الجدول (3) لحمض السكستيك مقابل NaOH

Acid Constants:  $K_1 = 6.46E - 05$   
 $K_2 = 3.31E - 06$

Experimental Data:  
 Acid concentration = .0617  
 Acid volume = 50.2  
 NaOH concentration = 0.0954

pH	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\frac{(\alpha_1 + 2\alpha_2) - V \cdot C_{H_2R}}{M}$	$\% \text{ mi of NaOH}$
2.00	.0064	.0000	.21	-4.57
2.25	.0114	.0000	.37	-2.45
2.50	.0200	.0000	.65	-.98
2.75	.0350	.0001	1.14	.20
3.00	.0606	.0002	1.98	1.44
3.25	.1029	.0006	3.38	3.07
3.50	.1693	.0018	5.61	5.43
3.75	.2651	.0049	8.93	8.82
4.00	.3873	.0128	13.41	13.34
4.25	.5182	.0305	18.80	18.76
4.50	.6272	.0657	24.63	24.60
4.75	.6842	.1274	30.49	30.47
5.00	.6729	.2228	36.32	36.31
5.25	.5967	.3514	42.19	42.18
5.50	.4771	.4996	47.93	47.92
5.75	.3461	.6444	53.08	53.08
6.00	.2311	.7653	57.20	57.20
6.25	.1450	.8537	60.14	60.14
6.50	.0871	.9124	62.08	62.08
6.75	.0510	.9489	63.27	63.27
7.00	.0293	.9706	63.98	63.98
7.25	.0167	.9833	64.39	64.39
7.50	.0095	.9903	64.63	64.63
7.75	.0053	.9947	64.76	64.76
8.00	.0030	.9970	64.84	64.84
8.25	.0017	.9983	64.88	64.88
8.50	.0010	.9990	64.90	64.91
8.75	.0005	.9995	64.92	64.92
9.00	.0003	.9997	64.92	64.94
9.25	.0002	.9998	64.93	64.95
9.50	.0001	.9999	64.93	64.97
9.75	.0001	.9999	64.93	65.00
10.00	.0000	1.0000	64.93	65.05
10.25	.0000	1.0000	64.93	65.15
10.50	.0000	1.0000	64.93	65.32
10.75	.0000	1.0000	64.93	65.62
11.00	.0000	1.0000	64.93	66.15
11.25	.0000	1.0000	64.93	67.12

مسائل:

حضر محلول من حمض الأسيتيك بإذابة 6.005 جرام في واحد لتر بالماء المقطر، وأخذ 50 مل للعيارية مع هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1 مولار، احسب PH عند 0.00، 20، 25، 30، 50، 75، 100 ميليتر من هيدروكسيد الصوديوم. إذا علم أن:  $ka = 1.8 \times 10^{-5}$  قبل أي إضافة من القاعدة يجب حساب عدد مولات الحمض.

$$\text{تركيز الحمض} = \frac{\text{عدد جرامات HAC}}{\text{الوزن الجزيئي HAC}} = \frac{6.005}{60.05} = 0.1 \text{ مول}$$
$$\text{CHAC} = \frac{\text{عدد مولات HAC}}{\text{عدد المليلترات}} = \frac{0.1}{1} = 0.1 \text{ مولار}$$

أ- عند 0.00 إضافة من  $[\text{OH}^-]$  بإنجاز الحالة الأولى.

$$[\text{H}^+] \sqrt{ka C_{HAc}} = (1.8 \times 10^{-5} \times 0.1)^{1/2} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{PH} = 2.87$$

ب- عند 20 مل إضافة من  $[\text{OH}^-]$ . الحالة الثانية:

عدد المليمول من  $\text{AC}^-$  المتكون = عدد المليمول من  $[\text{OH}^-]$  المضاف

$$= 0.1 \times 20 = 2.0 \text{ مليمول.}$$

ويكون

$$\text{ACA}^- = \frac{\text{عدد المليمول المتكونة من } \text{AC}^-}{\text{عدد المليلترات من المحلول}} = \frac{20.0}{70}$$

عدد المليمول من HAC المتبقية = عدد المليمول من HAC الابتدائية - عدد المليمول

المتكون من  $\text{AC}^-$ .

$$= 0.1 \times 50 - 0.1 \times 20 = 3.0 \text{ مليمول.}$$



$$\frac{3.0}{70} = \frac{\text{عدد المليمول المتبقي من HAC}}{\text{عدد المليمول من المحلول}} = \text{CHAc}$$

إذاً قيمة  $[\text{H}^+]$ :

$$[\text{H}^+] = ka \frac{\text{CHAc}}{\text{CAc}'} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{3/\text{vol}}{2/\text{vol}}$$

$$= 2.7 \times 10^{-5}$$

وتكون:  $\text{PH} = 4.57$

ج- عند 25 مل من  $[\text{OH}^-]$

أيضاً عدد المولات المتكونة من  $[\text{AC}^-] = \text{عدد المولات من } [\text{OH}^-] \text{ المضاف}$   
 $2.5 = 0.1 \times 25 = 2.5$  مليمول.

$$= \frac{2.5}{75} = \frac{\text{عدد المولات المتكونة من } \text{AC}^-}{\text{عدد المليلترات من المحلول}} = \text{CAc}^-$$

وتكون عدد مولات  $[\text{HAC}]$  المتبقية = عدد المولات  $[\text{HAC}]$  الابتدائية -  
 عدد المولات من  $\text{AC}^-$  المتكونة أي أن:

$$\text{HAC} = 25 \times 0.1 - 0.1 \times 50 = 2.5 \text{ مليمول.}$$

$$\frac{2.5}{75} = \frac{\text{عدد مولات HAC المتبقية}}{\text{عدد المليلترات من المحلول}} = \text{CHAc}$$

وييجاد  $[\text{H}^+]$  إذاً:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{ka \frac{\text{CHAc}}{\text{CAc}'}} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{2.5/\text{vol}}{2.5/\text{vol}} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{PH} = 4.76$$

وهنا نلاحظ أن  $\text{Pka} = \text{PH}$

د- عند 30.0 مل . يكون:  $\text{PH} = 4.92$

هـ - 500 مل من  $[OH^-]$  تكون تلك هي نقطة التعادل، ويكون  $Ac'$  هو نقطة التعيين للرقم الأيروجيني، أي أن:  $CHAc = 0$  وتكرر.

عدد المولات المتكونة من  $Ac'$  = عدد المولات المضافة من  $[OH^-]$  أي أن:  
 $5.0 = 0.1 \times 50 =$  عدد المولات المتكونة من  $Ac'$  = عدد المولات المضافة من  $[OH^-]$

$$0.05 = \frac{5.00}{100.0} = \frac{\text{عدد المولات المتكونة من } Ac'}{\text{عدد المليلترات من المحلول}} = C_{Ac^-}$$

وهنا نلاحظ الخطوة التالية:

$$[OH^-]' = \sqrt{\frac{k_w}{k_a} \times C_{Ac'}} = \left( \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \times 0.05 \right)^{1/2} = 5.3 \times 10^{-6} M$$

وتكون:

$$POH = 5.28. \quad PH = 8.72.$$

و- عند 75 مل من  $[OH^-]$ . الحالة الرابعة، وهي الزيادة من  $[OH^-]$ . ومنها إيجاد  $POH$  بشكل مباشر مثلما في (أ) بعد إيجاد قيمة تركيز  $[OH^-]$  في الوسط مباشرة.  
 عدد مولات  $[OH^-]$  المتكونة = عدد مولات  $[OH^-]$  المضافة - عدد مولات  $HAc$  من البداية.

$$2.5 = 50 \times 0.1 - 75 \times 0.1 =$$

$$[OH^-] = \frac{\text{عدد المليمول من } [OH^-] \text{ الزائدة}}{\text{عدد المليلترات من المحلول}} = \frac{2.5}{125} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ مليمول.}$$

ومنها إيجاد قيمة  $POH$  بشكل مباشر.

$$POH = -\log 2 \times 10^{-2} = 1.7$$

$$PH = 12.30$$

وكذلك:

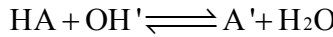
ن = عند 100 مل من الهيدروكسيد تكون أيضا  $POH = 1.48$  حسابياً وهي راجعة عند

$$POH' = 14 - 1.48 = 12.52$$

ز- وزنة عينة 0.5 جرام أذيت في 50 مليلتر من ماء مقطر وعويرت مع هيدروكسيد الصوديوم 0.1 مول وأخذت تلك البيانات.

PH	بكمية الهيدروكسيد المضاف
2.65	0.00
8.43	20.44
8.43	40.94

من هذه البيانات احسب الوزن الجزيئي للحمض باستخدام أول تقريباً.  
لنأخذ هذا التفاعل:



وعند نقطة التعادل

عدد مولات HA = عدد مولات NaOH المضافة

$$\text{عدد جرامات HA} = \frac{\text{عدد مولات NaOH} \times \text{الوزن الجزيئي من NaOH}}{1000} = \frac{\text{عدد جرامات HA}}{\text{الوزن الجزيئي HA}}$$

(عدد جرامات HA)(1000)

$$\text{الوزن الجزيئي للحمض} = \frac{\text{عدد المليلترات من NaOH} \times \text{الوزن الجزيئي NaOH}}{\text{عدد المليلترات من NaOH}}$$

$$122.1 = \frac{(0.5)(1000)}{40.94 \times 0.1} \text{ جرام/مول.}$$

ولإيجاد ka بأول تقريب. لاحظ أن 20.47 مليلتر هي بالضبط ضعف 40.94 مليلتر.

$$[H^+] = ka \frac{CHA}{CA'}$$

وعند نقطة التعادل يكون الحمض = القاعدة أي أن:

$$C_{HA} = C_{A'}$$

$$[H^+] = k_a$$

$$PH = 4.21$$

$$\therefore -\log[H^+] = PH$$

$$H^+ = 6.2 \times 10^{-5} M$$

$$Pka = 6.2 \times 10^{-5} M$$

وتكون أيضًا:

ح- يلاحظ أن حمض الفوسفوريك ثلاثي البروتون. فلو أن عينة تحتوي على 0.1 مول من الحمض عويرت مع هيدروكسيد الصوديوم 0.1 مول.

عين ما يلي للرقم الهيدروجيني:

أ- نصف المسافة ما بين أول نقطة بداية وأول نقطة نهاية (تعادل).

ب- نصف المسافة عند أول نقطة نهاية.

ج- نصف المسافة ما بين أول نقطة نهاية وبداية نقطة نهاية ثانية.

د- عند نقطة النهاية الثانية.

هـ- لماذا لا نستطيع عيارية، أو نعين بصعوبة ما بعد نقطة النهاية الثانية على المنحنى؟

باستخدام التقريب الأول وبالنظر إلى الشكل (7).

أ- يعتبر محلول منظم مكون من  $H_3PO_4$ ،  $H_2PO_4'$ ، وبالتالي:

$$C_{H_3PO_4} = C_{H_2PO_4'}$$

$$[H^+] = k_1 \frac{C_{H_3PO_4}}{C_{H_2PO_4}} = 7.1 \times 10^{-3} M$$

$$PH = 2.15$$

ب- هنا  $H_2PO_4'$  مقيدة.

ويكون:

$$[H^+] = \sqrt{k_1 k_2} = (7.1 \times 10^{-3})(6.2 \times 10^{-6})^{1/2}$$
$$= 2.1 \times 10^{-5} M$$
$$PH = 4.68$$

ج- هنا يوجد محلول منظم من  $H_2PO_4'$ ،  $HPO_4''$  والتركيز متساويين:

$$C_{H_2PO_4'} = C_{HPO_4''}$$

ويكون:

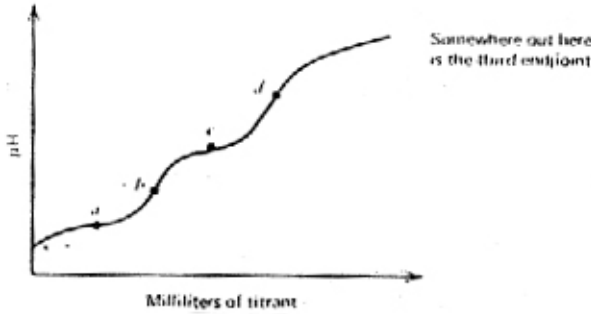
$$[H^+] = k_2 \frac{C_{H_2PO_4'}}{C_{HPO_4''}} = 6.2 \times 10^{-8}, PH = 7.21$$

د- المركب الوحيد الموجود المفيد  $HPO_4''$ ، ويكون

$$[H^+] = \sqrt{k_2 k_3} = (6.2 \times 10^{-8})(4.4 \times 10^{-13})^{1/2} = 1.7 \times 10^{-10} M$$
$$PH = 9.77$$

هـ- والوسط أكبر من 7، وأن  $HPO_4''$

وأن  $k_3 = 4.4 \times 10^{-13}$  ليس بالطبع أكثر حمضياً عن  $H_2O$ ؛ حيث  $k_w = 10^{-14}$  إضافة بأن إضافة قاعدة قوية إلى محلول  $HPO_4''$  - قاعدي، إلا أنه يشبه إلى حد ما قاعدة إلى ماء أو خارج نطاق العيارية.

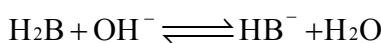


شكل (7) عيارية حمض  $H_3PO_4$  مقابل  $NaOH$

ط- عویر حمض ضعيف مجهول أخذ منه 0.3658 جرام، وأذیب فی 50.2 مليلتر من ماء، وعویرت العينة بوجود هيدروكسيد الصوديوم 0.095 مول، وباستخدام التقريب الأول. مستخدما الجدول التالي، احسب  $k_1, k_2$  للحمض.

PH	OH' مليلتر
2.85	18.42
4.26	أول نقطة نهاية
5.66	35.24
-8.5	ثان نقطة نهاية

عند أول نقطة تعادل. هذا التفاعل:



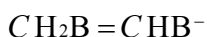
أي أن عدد المولات من  $H_2B$  = عدد المولات من NaOH

$$M_{NaOH} \times \frac{\text{عدد المليلتر من NaOH}}{1000} = \frac{\text{عدد الجرامات من } H_2B}{\text{الوزن الجزيئي } H_2B}$$

$$\frac{M_{NaOH} \times 1000 \times \text{عدد المولات من } H_2B}{\text{عدد المليلترات من NaOH}} = \text{الوزن الجزيئي } H_2B$$

$$104 \text{ جرام / مول} = \frac{1000 \times 0.3686}{0.0954 \times 36.83} =$$

لإيجاد K يؤخذ التقريب الأول. لاحظ أن 18.42 مليلتر هو نصف أول تفاعل.



$$[H^+] = k_1 \frac{CH_2B}{CHB^-} = k_1$$

$$PH = 2.85$$

$$-\log[H^+] = 2.85, H^+ = 1.4 \times 10^{-3} M$$

$$\therefore k_1 = 1.4 \times 10^{-3}$$

ولإيجاد قيمة  $k_2$  من التقريب الأول، لاحظ أن 55.24 هو نصف التفاعل بين أول وثاني نقطة تعادل.

$$C_{HB^-} = C_{B^{2-}}$$

$$[H^+] = k_2 \frac{C_{HB^-}}{C_{B^{2-}}}$$

$$PH = 5.66$$

$$H^+ = 2.2 \times 10^{-6} M$$

$$k_2 = 2.2 \times 10^{-6}$$

ي- يبين جدول (4) عدد المليلترات من هيدروكسيد الصوديوم 0.1M المضافة إلى 50 مليلتر إلى حمض الأكساليك 0.1M ليحدث PH علمًا بأن  $k_1 = 5.6 \times 10^{-2}$  ،

$$k_2 = 6.2 \times 10^{-5}$$

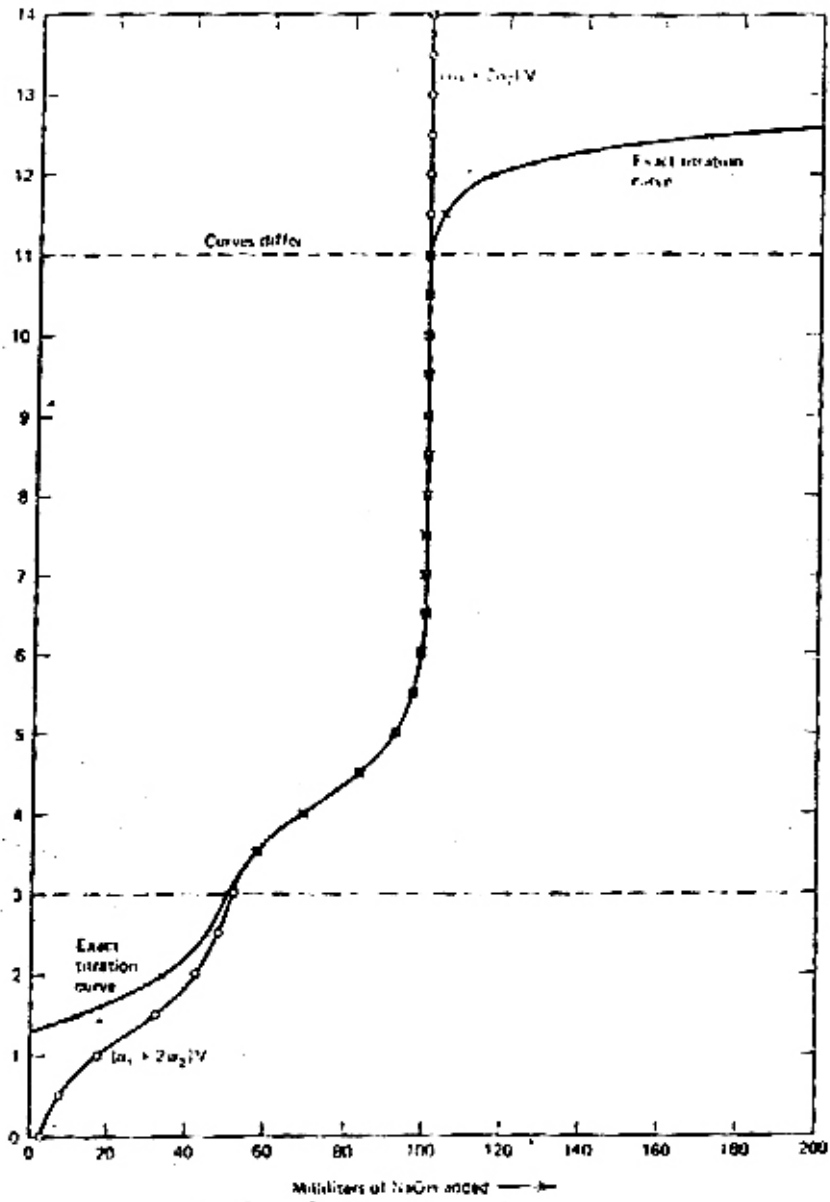
أ- احسب الأمكنة الفارغة في الجدول مستخدمًا قيم  $\alpha$  لحمض الأكساليك جدول (5)

ب- ارسم البيانات في جدول (4) على نفس الرسم  $V(\alpha_1 + 2\alpha_2)$  كما حسبت سابقًا.

ج- وضح الأمكنة للمنحنين المختلفين.

د- انظر إلى العيارية. أعط ملخصًا بسيطًا عن لماذا يكون الاختلاف على نقطتين فقط من على المنحنى.

هـ- استخدم الإحساس والمعرفة للاتحاد العنصري للعيارية ، واحسب PH للمحلول السابق بعد إضافة 200 مليلتر من هيدروكسيد الصوديوم 0.1M . وضح تلك النقطة على الرسم.



شکل (8) رسم جدول (6)



جدول (4) عيارية حمض الأوكساليك

TITRATION OF OXALIC ACID<sup>17</sup>

pH	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$(\alpha_1 + 2\alpha_2)V$	Milliliter base to be added to H <sub>2</sub> A (Eq. 2.49)
0				-45.213
0.5				-36.179
1.0				-16.017
1.5				12.320
2.0				34.296
2.5				45.274
3.0				51.034
3.5				57.582
4.0				68.941
4.5				83.054
5.0				93.039
5.5				97.569
6.0				99.205
6.5				99.746
7.0				99.919
7.5				99.975
8.0				99.993
8.5				100.002
9.0				100.014
9.5				100.047
10.0				100.150
10.5				100.476
11.0				101.515
11.5				104.898
12.0				116.567
12.5				169.371
13.0				$1.5 \times 10^{14}$
13.5				∞
14.0				∞

جدول (5) قيم  $\alpha$  لحمض الأوكساليك

$\alpha$ -VALUES FOR OXALIC ACID.  
 $K_1 = 5.6E - 2; K_2 = 6.2E - 5.$

pH	$\alpha_0$	$\alpha_1$	$\alpha_2$
0.50	0.350E + 00	0.150E + 00	0.295E - 04
1.00	0.641E + 00	0.359E + 00	0.223E - 03
1.50	0.360E + 00	0.638E + 00	0.125E - 02
2.00	0.151E + 00	0.844E + 00	0.525E - 02
2.50	0.525E - 01	0.929E + 00	0.182E - 01
3.00	0.165E - 01	0.926E + 00	0.574E - 01
3.50	0.470E - 02	0.832E + 00	0.165E + 00
4.00	0.110E - 02	0.617E + 00	0.382E + 00
4.50	0.191E - 03	0.338E + 00	0.662E + 00
5.00	0.248E - 04	0.139E + 00	0.861E + 00
5.50	0.274E - 05	0.485E - 01	0.951E + 00
6.00	0.283E - 06	0.159E - 01	0.984E + 00
6.50	0.287E - 07	0.507E - 02	0.995E + 00
7.00	0.288E - 08	0.161E - 02	0.998E + 00
7.50	0.288E - 09	0.510E - 03	0.999E + 00
8.00	0.288E - 10	0.161E - 03	0.100E + 01
8.50	0.288E - 11	0.510E - 04	0.100E + 01
9.00	0.288E - 12	0.161E - 04	0.100E + 01
9.50	0.288E - 13	0.510E - 05	0.100E + 01
10.00	0.288E - 14	0.161E - 05	0.100E + 01
10.50	0.288E - 15	0.510E - 06	0.100E + 01
11.00	0.288E - 16	0.161E - 06	0.100E + 01
11.50	0.288E - 17	0.510E - 07	0.100E + 01
12.00	0.288E - 18	0.161E - 07	0.100E + 01
12.50	0.288E - 19	0.510E - 08	0.100E + 01
13.00	0.288E - 20	0.161E - 08	0.100E + 01
13.50	0.288E - 21	0.510E - 09	0.100E + 01
14.00	0.288E - 22	0.161E - 09	0.100E + 01

OXALIC ACID TITRATION DATA FOR PROBLEM 5

pH	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$(\alpha_1 + 2\alpha_2)M^*$ (Eq. 2.50)	Millimoles base to be added to H <sub>2</sub> A (Eq. 2.49)
0				-45.213
0.5	0.15	$3.0 \times 10^{-5}$	7.5	-36.178
1.0	0.36	$2.2 \times 10^{-4}$	18	-16.017
1.5	0.64	$1.2 \times 10^{-3}$	37	12.330
2.0	0.84	$5.2 \times 10^{-3}$	42	31.296
2.5	0.93	$1.8 \times 10^{-2}$	48	45.274
3.0	0.93	$5.7 \times 10^{-2}$	52	51.034
3.5	0.83	0.16	58	57.552
4.0	0.67	0.38	69	63.941
4.5	0.34	0.66	83	83.054
5.0	0.14	0.86	93	93.039
5.5	$4.8 \times 10^{-2}$	0.95	97	97.569
6.0	$1.6 \times 10^{-1}$	0.98	99	99.205
6.5	$5.1 \times 10^{-2}$	1.0	100	99.746
7.0	$1.6 \times 10^{-2}$	1.0	100	99.919
7.5	$5.1 \times 10^{-3}$	1.0	100	99.975
8.0	$1.6 \times 10^{-3}$	1.0	100	99.993
8.5	$5.1 \times 10^{-4}$	1.0	100	100.002
9.0	$1.6 \times 10^{-4}$	1.0	100	100.014
9.5	$5.1 \times 10^{-5}$	1.0	100	100.047
10.0	$1.6 \times 10^{-5}$	1.0	100	100.150
10.5	$5.1 \times 10^{-6}$	1.0	100	100.476
11.0	$1.6 \times 10^{-7}$	1.0	100	101.513
11.5	$5.1 \times 10^{-8}$	1.0	100	104.898
12.0	$1.6 \times 10^{-8}$	1.0	100	116.667
12.5	$5.1 \times 10^{-9}$	1.0	100	169.371
13.0	$1.6 \times 10^{-9}$	1.0	100	$1.3 \times 10^{11}$
13.5	$5.0 \times 10^{-10}$	1.0	100	$\infty$
14.0	$1.6 \times 10^{-10}$	1.0	100	$\infty$

جدول (6) المسألة رقم (5)

$$x = \left( \frac{\alpha_1 C^O H_2A + 2 \alpha_2 C^O H_2A + \frac{kw}{[H^+]} - H^+}{M - \frac{kw}{[H^+]} + [H^+]} \right) \text{ من المعادلة}$$

عندما تكون  $[H^+]$  عالية في المدى من ( 0.1 وحتى 0.001 مولار) - فإن المعادلة تختزل

إلى:

$$x = \left( \frac{\alpha_2 C^O H_2 + 2 \alpha_2 C^O H_2A - [H^+]}{M + [H^+]} \right) V$$

والجزئية  $[H^+]$  في المعادلة السابقة يجب أن تهمل. ولو كان هذا ممكناً فإن التعبير التالي

يكون:

$$x = \left( \frac{\alpha_1 C^O H_2A + 2 \alpha_2 C^O H_2A}{M} \right) V$$

ولو كان هذا هو الناتج. ولكن يكون الخطأ بعينه من منحني العياريّة الحقيقي.

ونفس السبب يطبق عندما تكون  $[H^+]$  صغيرة، ( $\ll 0.08$ ) ولكن الجزء المهم يكون

إذا  $[OH^-]$  أو  $kw$ .

وإجراء الحسابات عند  $0.001 < [H^+] < 10^{-8}$  أي أن:

$$[H^+] \gg \frac{kw}{[H^+]} \text{ and } \approx \alpha_1 C^O HA + 2 \alpha_2 C^O H_2A$$

أو لو أن  $[H^+] < 10^{-8}$  إذًا:

$$\frac{kw}{[H^+]} \gg [H^+] \text{ and } \approx \alpha_1 C^O H_2A + 2 \alpha_2 C^O H_2A$$

ومن الواضح أن  $M, C^O H_2A$  تكون مهمة، فقط لو أن:

$$C^O H_2A = M$$

تكون  $\alpha = (\alpha_1 + 2 \alpha_2) V$

## في المتناول وقانونية

- توجد زيادة من القاعدة القوية، ولنذكر الحالة (6) للعيارية ومعادلة الاتحاد العنصري للتفاعلين (حمض الأكساليك ويمكن أن نلخص أنه بعد نقطة التعادل الثانية).

عدد المولات المضافة من  $[H^-]$  = عدد المليمولات من  $[OH^-]$  المضافة - (2) عدد المليمولات من  $H_2Ox$  الابتدائية.

$$10 \text{ مليمول} = 0.1 \times 200 - (0.1) \times (50)2 = 10 \text{ مليمول}$$

$$10^{-2} \times 4 = \frac{10}{250} = \frac{\text{عدد المليمول لحمض الأكساليك}}{\text{عدد المليمترات للمحلول}} = [OH^-]$$

وتكون =

$$POH = -\log 4 \times 10^{-2} = 1.40$$

$$PH = 14 - 1.4 = 12.60$$

ك- تتكون عينة من  $H_3PO_4$ ،  $NaH_2PO_4$ . عویر 25 مل من المخلوط مقابل هيدروكسيد الصوديوم 0.1 مول. ظهرت أول نقطة تعادل بعد 10 مليلترات من الهيدروكسيد. والنقطة الثانية ظهرت عند 26 مليلترات. وإذا علم أن الوزن الجزيئي للحمض هو 98.0، وملح الحمض الصوديومي 120 جرام/ مول.

اشرح الآتي:

- أ- ما عدد مليمولات من الحمض الموجودة.
- ب- ما هي عدد الجرامات للحمض الموجودة.
- ج- عدد المليمولات لملح الحمض.
- د- عدد الجرامات لملح الحمض.

لنغير منحنى العيارية في الشكل (9)

عدد المليمولات للحمض  $H_3PO_4$  = عدد المليمولات لهيدروكسيد الصوديوم حتى أول نقطة نهاية = عدد المليمولات لملح الحمض من الحمض وعدد المليمولات لملح الحمض  $H_2PO_4'$  من الحمض  $H_3PO_4$  + عدد المليمولات من  $NaH_2PO_4$  = عدد المليمولات لهيدروكسيد الصوديوم من بداية وحتى نقطة نهاية الثانية.

وعدد المليمول لفوسفات ثنائي الهيدروجين = عدد المليمول لهيدروكسيد الصوديوم من البداية إلى نقطة التعادل الثانية - عدد المليمول لحمض الفوسفوريك.

أ- عدد المليمول لحمض الفوسفوريك = عدد المليمول لهيدروكسيد الصوديوم لأول نقطة تعادل.

ب- عدد الجرامات لحمض الفوسفوريك =  $\frac{\text{عدد المليمول (H}_3\text{PO}_4\text{) الوزن الجزيئي له}}{1000 \text{ مليمول/مول}}$

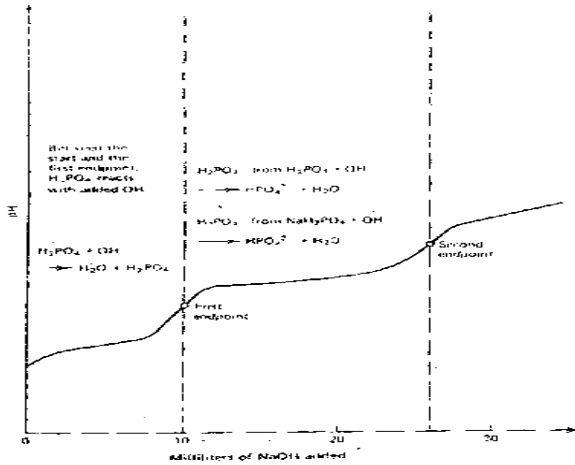
ج- عدد المليمول للملح الفوسفات = عدد المليمول NaOH من البداية إلى نقطة التعادل الثانية - عدد المليمول لحمض الفوسفوريك.

$$= 0.6 \text{ مليمول} = 1.0 - 0.9 \times (26 - 10) =$$

د- عدد جرامات ثنائي الهيدروجين =  $\frac{\text{عدد المليمول (NaH}_2\text{PO}_4\text{) الوزن الجزيئي له}}{1000 \text{ مليمول/مول}}$

$$= 0.072 \text{ جرام} = 120 \times \frac{0.6}{1000}$$

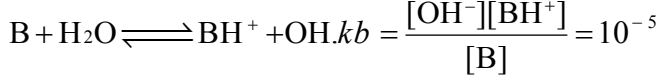
Between the first end point and the second and point  $\text{H}_2\text{PO}_4$  from 100 sources  $\text{H}_2\text{PO}_4$  and NaOH reacts with added OH



شكل (9) عيارية حمض الفوسفوريك

### القواعد الضعيفة منفردة في المحلول

لكي نبني أحادي حمض ضعيف هو  $K_b$  تأخذ هذه القيمة  $10^{-5}$



والمسألة تبدأ غالباً على هذا الشكل، معطية التراكيز التالية  $B, C_B, kb$  وكذلك تركيز الكاينون  $C_{BH^+}$ ، بصفر، لا إضافة أخرى لكاينون. احسب  $P.H$ .

المفردات:

$C_B$  - تركيز التحليل B

$C_B$  - تركيز B بالمول / لتر المضاف إلى المحلول. هذا عندما لا يتفاعل (B) مع الماء.

$C_{BH^+}$  - تركيز التحليل للمتواجد  $BH^+ =$  صفر .

$C_{BH^+}$  - التركيز بالمول / لتر لو أن  $BH^+$  المضاف إلى المحلول مشابه

لـ  $NH_4Cl =$  صفر

ولنبدأ بالثابت  $kb$

$$kb = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]}$$

$$[OH^-] = kb \frac{[B]}{[BH^+]}$$

فلو أن  $K_b$  معلومة من الجداول، والمطلوب معرفة التركيزين  $[B]$ ،  $[BH^+]$  قبل  $[OH^-]$

يمكن حسابها.

والاشتقاق المتناول هنا يعتبر متشابهاً للمستخدم في الأحماض الضعيفة فقط في المحلول.

اتزان الكتل:

$$C_B = [B] + [BH^+]$$

اتزان الشحنات:

$$[OH^-] = [BH^+] + [H^+]$$

$$[BH^+] = [OH^-] - [H^+]$$

ولإعادة توزيع المعادلة:

$$C_B = [B] + [BH^+]$$

إلى:

$$\begin{aligned} [B] &= C_B - [BH^+] \\ = [B] &= C_B - [OH^-] + [H^+] \end{aligned}$$

ومع المعادلة:

$$[OH^-] = kb \frac{[B]}{[BH^+]}$$

وبالاستبدال عن  $[B]$ ،  $[BH^+]$  نحصل على:

$$[OH^-] = kb \frac{C_B - [OH^-] + \frac{kw}{[OH^-]}}{[OH^-] - \frac{kw}{[OH^-]}}$$

وإذا كانت:

$$OH^- \gg \frac{kw}{[OH^-]} \gg H^+$$

وتصبح المعادلة:

$$[OH^-] = kb \frac{C_B - [OH^-]}{[OH^-]}$$

وتصبح المعادلة مرة أخرى بعد ضرب  $[OH^-]$  في طرفي المعادلة:

$$[OH^-]^2 = kb(C_B - [OH^-])$$

ويمكن حل هذه المعادلة بعد عمل بعض التقريبات، أو بالمعادلة الرباعية.

التقريب الأول:

$$[OH^-]' = \sqrt{kb C_B}$$

بفرض أن  $[OH^-] \gg C_B$ ؛ أي في بداية المعايرة.



التقريب الثاني:

$$[\text{OH}^-]'' = [kb(C_B - [\text{OH}^-]')]^{1/2}$$

التقريب الثالث:

$$[\text{OH}^-]''' = [(kb(C_B - [\text{OH}^-]''))]^{1/2}$$

وإذا تغير التقريب بسرعة، فإن التقريب يكون قد وصل إلى هدفه.

مثال:

إذا كان:

$$kb = 1 \times 10^{-5}, C_B = 1 \times 10^{-2}$$

لنأخذ التقريب الأول:

$$[\text{OH}^-]' = \sqrt{k_b C_B} = [1 \times 10^{-5} \times 10^{-2}]^{1/2} = 3.16 \times 10^{-4} \text{ M}$$

التقريب الثاني:

$$[\text{OH}^-]'' = [k_b (C_B - [\text{OH}^-]')]^{1/2} = [10^{-5} (10^{-2} - 3.16 \times 10^{-4})]^{1/2} \\ = 3.11 \times 10^{-4} \text{ M}$$

والتقريب هنا يلاحظ أن:

$$\text{POH} = -\log(3.11 \times 10^{-4}) = 3.51$$

$$\text{PH} = 10.49$$

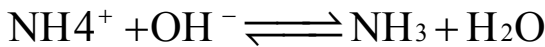
### المحاليل المنظمة للقواعد الضعيفة أحادية الحمض

### :(Buffers of weak monoacidic Bases)

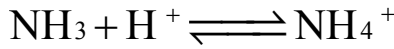
فمخاليل القواعد الأحادية الحمضية وكانيوناتها تعتبر محاليل منظمة مقاومة لتغير PH.

مثال:

يمكن تحضير المحلول المنظم من  $\text{NH}_3$ ، وكلوريد الأمونيوم لأي قاعدة قوية تتفاعل مع  $\text{NH}_4^+$ .



وأي حمض قوي يتفاعل مع  $\text{NH}_3$



والاشتقاق هنا كما هو مواز لما تم إجراؤه في الأحماض الأحادية البروتون على النحو

التالي:

$$[\text{OH}^-] = k_b \frac{B}{[\text{BH}^+]}$$

اتزان الكتل:

$$C_B + C_{\text{BH}^+} = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$$

واتزان الشحنة:

$$[\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] = [\text{BH}^+] + [\text{H}^+]$$

ولإيجاد  $[\text{BH}^+]$

$$C_{\text{BH}^+} = [\text{Cl}^-]$$

وبالاستبدال في معادلة اتزان الشخصية:

$$[\text{OH}^-] + C_{\text{BH}^+} = [\text{BH}^+] + [\text{H}^+]$$

$$[\text{BH}^+] = C_{\text{BH}^+} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

وبإعادة توزيع معادلة اتزان الكتل:

$$C_B = [\text{B}] + [\text{BH}^+] + [\text{H}^+]$$

ثم بالتعويض:

$$C_B = [\text{B}] + C_{\text{BH}^+} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] - C_{\text{BH}^+}$$

إذا:

$$C_B = [B] + [OH^-] - [H^+]$$

$$[B] = C_B - [OH^-] + [H^+]$$

وبالاستبدال عن قيمة  $[BH^+]$  في المعادلة السابقة نحصل على:

$$[OH^-] = kb \left( \frac{C_B - [OH^-] + [H^+]}{C_{BH^+} + [OH^-] - [H^+]} \right)$$

$$[H^+] = \frac{kw}{[OH^-]} \quad \text{ويكون}$$

∴ بالتعويض عن  $[H^+]$ :

$$[OH^-] = kb \left( \frac{C_B - [OH^-] + \frac{kw}{[OH^-]}}{C_{BH^+} + [OH^-] + \frac{kw}{[OH^-]}} \right)$$

ولنبداً في التقريب. وبافتراض حساب  $[OH^-]$  أن:

$$C_B \gg -[OH^-] + \frac{kw}{[OH^-]}$$

$$C_{BH^+} \gg [OH^-] - \frac{kw}{[OH^-]}$$

التقريب الأول:

$$[OH^-]' = kb \frac{C_B}{C_{BH^+}}$$

وهنا يجب التمييز هل الوسط قاعدي أم حامضي؟

فلو أن:

$$[OH^-] \gg [H^+]', [OH^-] \ll [H^+]$$

حامضي      قاعدي

التقريب الثاني:

$$[\text{OH}^-]'' = kb \left( \frac{C_{\text{B}^-} - [\text{OH}^-]''}{C_{\text{BH}^+} + [\text{OH}^-]''} \right) \quad \text{قاعدى:}$$

$$[\text{OH}^-]'' = kb \left( \frac{C_{\text{B}^-} + [\text{OH}^-]''}{C_{\text{BH}^+} - [\text{H}^+]''} \right) \quad \text{حامضى:}$$

التقريب الثالث:

$$[\text{OH}^-]''' = kb \left( \frac{C_{\text{B}^-} - [\text{OH}^-]''}{C_{\text{BH}^+} + [\text{OH}^-]''} \right)$$

$$[\text{OH}^-]''' = kb \left( \frac{C_{\text{B}^-} + [\text{H}^+]''}{C_{\text{BH}^+} - [\text{H}^+]''} \right)$$

مثال:

احسب الرقم الهيدروجيني PH لمحلول منظم محضر من 0.01 مول لمركب B، 0.1 مول لمركب BHCL المذاب في واحد لتر ماء، إذا علم أن ثابت التأيين  $kb = 1 \times 10^{-5}$

باستخدام التقريب الأول:

$$[\text{OH}^-] = kb \frac{C_{\text{B}^-}}{C_{\text{BH}^+}} = 10^{-5} \times \frac{0.01}{0.1} = 10^{-6}$$

$$\text{POH} = 6, \text{PH} = 8$$

∴ الوسط قاعدى.

ومن التقريب الثاني:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-]''' &= kb \frac{C_{\text{B}^-} - [\text{OH}^-]''}{C_{\text{BH}^+} + [\text{OH}^-]''} \\ &= 1 \times 10^{-5} \frac{0.01 - 10^{-6}}{0.1 + 10^{-6}} = 10^{-6} \text{M} \end{aligned}$$

إذاً التقريب الأول مساوٍ للتقريب الثاني، وهو  $10^{-6}$ ، وهو المطلوب.

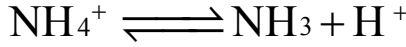
$$\text{إذًا: } \text{POH} = 6 , \text{PH} = 8$$

### الكاتيون البروتون للقواعد الضعيفة

من المعلوم أن محلول كلوريد الأمونيوم حامضي، ويعود السبب لذلك أن أيون الأمونيوم  $\text{NH}_4^+$  ضعيف الحامضية.



وبالمعادلة البسيطة:



ولنفترض أن  $\text{BHCl}$  عبارة عن ملح للقاعدة  $\text{B}$ ، أذيت في ماء. وعليه فإن  $\text{PH}$  لهذا المحلول يمكن تعيينها وتقييم القيم  $\text{CBH}$ ،  $kb$ ،  $kw$  بأن تكون معلومة. وتفاعل  $\text{BH}^+$  على هذا النحو:

وبالمثل لتحليل الحمض الضعيف على النحو التالي:

$$khy = \frac{[\text{H}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

ولتقييم  $\text{Khy}$  نقوم بضرب التعبير خلال مقدار واحد وهو  $[\text{OH}^-]$  بسطا ومقاما ليحدث:

$$khy = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}^+][\text{B}]}{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}$$

$$khy = \frac{kw}{kb}$$

$$\frac{kw}{kb} = \frac{[\text{H}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

وإذا تناولنا  $kb$ ،  $kw$ ،  $\text{CBH}^+$ ، فمن الممكن إيجاد وتقييم  $[\text{H}^+]$

$$[H^+] = \frac{kw}{kb} \left[ \frac{BH^+}{B} \right]$$

ولنفترض أن  $[BH^+]$  مضافة وعلى هيئة  $BHCl$ ، فتكون المعادلة كالتالي:

$$C_{BH^+} = [BH^+] + [B]$$

ولنأخذ اتزان الكتل:

$$[BH^+] + [H^+] = [Cl^-] + [OH^-]$$

وباستبدال هذه المعادلة إذا علم أن:

$$C_{BH^+} = [Cl^-]$$

فإننا نحصل على:

$$[BH^+] + [H^+] = C_{BH^+} + [OH^-]$$

وبإعادة التوزيع لهذه المعادلة، وإخراج قيمة  $[BH^+]$  إذاً:

$$[BH^+] = C_{BH^+} - [H^+] + [OH^-]$$

ولتعيين  $[B]$  من المعادلة:

$$C_{BH^+} = [BH^+] + [B]$$

أي أنه وبلاستبدال عن  $[B]$  نحصل على المعادلة:

$$B = C_{BH^+} - [BH^+]$$

$$B = C_{BH^+} - (C_{BH^+} - [H^+] + [OH^-])$$

$$B = [H^+] - [OH^-]$$

إذاً لنأخذ المعادلة:

$$[H^+] = \frac{kw}{kb} \frac{BH^+}{[B]}$$

والتعويض عن  $[BH^+]$ ،  $[B]$  لنحصل على:

$$[H^+] = \frac{kw}{kb} \left( \frac{C_{BH^+} - [H^+] + [OH^-]}{C_B + [H^+] - [OH^-]} \right)$$

ولنعرف مرة أخرى إذا كان الوسط قاعدياً أم حامضياً بمعنى:

$$[H^+] = \frac{kw}{kb} \frac{C_{BH^+} - [H^+]}{[H^+]} [H^+]^2 = \left[ \frac{kw}{kb} (C_{BH^+} - [H^+]) \right]$$

والمعادلة الأخيرة يمكننا حلها بطريقة رباعية أو بواسطة سلسلة التقارب على النحو التالي:

$$[H^+] = \left[ \frac{kw}{kb} (C_{BH^+} - [H^+]) \right]^{1/2}$$

التقريب الأول:

$$[H^+]' = \left( \frac{kw}{kb} \cdot C_{BH^+} \right)^{1/2}$$

التقريب الثاني:

$$[H^+] = \left[ \frac{kw}{kb} (C_{BH^+} - [H^+]') \right]^{1/2}$$

التقريب الثالث:

$$[H^+] = \left[ \frac{kw}{kb} (C_{BH^+} - [H^+]') \right]^{1/2}$$

وهكذا...

مثال:

إذا علم أن الملح  $BHCl$  تركيز  $0.1M$  وأن ثابت التأيّن للقاعدة هو  $k = 1 \times 10^{-5}$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{kw}{kb} C_{BH^+}} = \left[ \frac{10^{-14}}{10^{-5}} \cdot 0.1 \right]^{1/2} = 10^{-5}$$

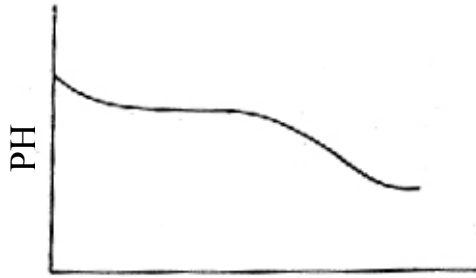
$$[H^+] = \left[ \frac{10^{-14}}{10^{-5}} (0.1 - 10^{-5}) \right]^{1/2} = 10^{-5}$$

إذا التقريب الأول مساوٍ للثاني، وتكون:

$$PH = \log 10^{-5} = 5.0$$

### عيارية حمض قوي - قاعدة ضعيفة:

يكن استخدام الأحماض القوية لعيارية القواعد الضعيفة، ووصف منحنى العيارية للقاعدة الضعيفة سهل وبسيط. ففي حالة تعيين قيم PH للقواعد الضعيفة فقط، فإن المحلول المنظم يعطي الكاتيونات بروتونا فقط، والزيادة من الحمض هي الخاضعة للتقدير. ولنفترض أن 100 مليلتر تركيز 0.1 مولار من قاعدة ضعيفة [B] ( $kb = 1 \times 10^{-5}$ ) - عويرت مقابل 0.1 مولار من حمض الهيدروكلوريك، ومنحنى العيارية كما هو مرسوم في الشكل (10). وفي هذه الحالة يوصف المنحنى على أربع حالات.



شكل (10) عيارية قاعدة ضعيفة أحادية مع حمض قوي

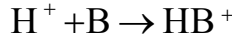
الحالة الأولى: حيث لا يوجد حمض في الوسط أو أضيف. ففي هذه الحالة يكون الوسط قاعدياً فقط، والتركيز إذاً ثابت ولم يتغير حيث يكون:  $C_{B^-} = 0.1M$  ،  $C_{BH^+} = 0.0M$  وتكون:

$$POH = 3.0 ، POH = 11.0$$



## الحالة الثانية:

بعض من محلول الحمض أضيف إلى القاعدة ولكن ليس كافياً بالقدر الذي يكفي ليتفاعل مع كل الوسط من [B] إلى [BH<sup>+</sup>].



وعموماً كلاهما موجودان، والوسط محلول منظم.



ربما يكون الوسيط بين 10٪، 90٪ لوسط القاعدة، ودعنا نتناول حساب PH للمحلول عند إضافة 50 مل من تركيز 0.1M للحمض.

عدد المليمول من BH<sup>+</sup> المتكون = عدد المليمول من الحمض المضاف

$$5.0 = 0.1 \times 50 \text{ مليمول}$$

$$\frac{5.0}{150} = \frac{\text{عدد المليمول من B المتبقية}}{\text{عدد المليلتر من المحلول}} = C_{BH^+}$$

وعدد المليمول من [B] المتبقية = عدد المليمول من [B] الابتدائية - عدد المليمول من BH<sup>+</sup> المتبقية.

$$5.0 = 0.1 \times 50 = \text{عدد المليمول}$$

وتكون:

$$\frac{5}{150} = \frac{\text{عدد المليمول من B المتبقية}}{\text{عدد المليلتر من المحلول}} = C_B$$

إذاً:

$$[OH^-]' = kb \frac{C_B}{C_{BH^+}} = 1 \times 10^{-5} \times \frac{5/v_0}{5/v_0} = 10^{-5}$$

إذاً:

$$POH = -\log 10^{-5} = 5, PH = 9$$

### الحالة الثالثة:

الحصول على نقطة التعادل التامة للعيارية وتقريباً تكون كافية لتحويل كل القاعدة إلى  $BH^+$ ، ويكون  $CB = 0$ . والتقريب المستخلص هو:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{kw}{kb} C_{BH^+}}$$

ويكون عدد المليمول من  $[BH^+]$  المتكون = عدد المليمول من الحمض  $HCl$  المضاف كاملاً. أي أن

$$10 = 0.1 \times 100 = \text{عدد المليمول}$$

وتكون:

$$C_{BH^+} = \frac{10}{200} = 5 \times 10^{-2} \text{ مول / لتر}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{kw}{kb} C_{BH^+}} = \left[ \frac{10^{-14}}{10^{-5}} \times 5 \times 10^{-2} \right]^{1/2} = 7.07 \times 10^{-6} \text{ M}$$

الحالة الرابعة: وهنا تحول  $B$  إلى  $BH^+$  وبوجود زيادة من الحمض بمقدار كمية المضاف وفي هذه الحالة يكون:

عدد المليمول من الحمض المضاف = عدد المليمول من  $BCl$  المضاف - عدد المليمول من  $[B]$  الابتدائية.

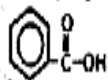

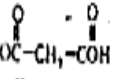
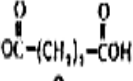
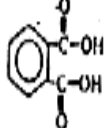
$$5.0 = 0.1 \times 100 - 0.1 \times 150 = \text{عدد المليمول}$$

وتكون:

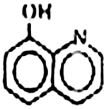
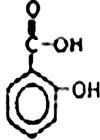
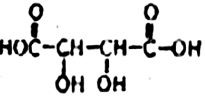
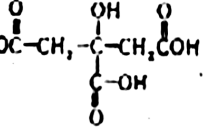
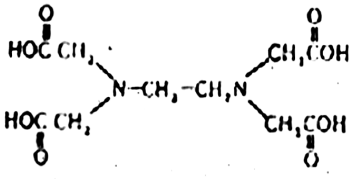
$$[H^+] = \frac{\text{عدد المليمول من HCl المضاف}}{\text{عدد المليمولات من المحلول}} = \frac{5}{250} = 2 \times 10^{-5} \text{ مول}$$

وفي هذه الحالة يكون الوسط حامضياً.

جدول (7): يضم الجدول ثابت التأيّن لبعض الأحماض الأحادية والثنائية والثلاثية والرباعية الضعيفة المهمة.

monoprotic Acids		
Acetic acid, $\text{CH}_3\text{COOH}$		$1.8 \times 10^{-5}$
Propionic acid, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$		$1.3 \times 10^{-5}$
Butyric acid, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$		$1.48 \times 10^{-5}$
Benzoic acid, 		$6.3 \times 10^{-6}$
Lactic acid, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$		$1.4 \times 10^{-4}$
Nitrous acid, $\text{HNO}_2$		$5.1 \times 10^{-4}$
Hydrofluoric acid, $\text{HF}$		$6.7 \times 10^{-4}$
Diprotic Acids		
	$K_1$	$K_2$
Carbonic, $\text{H}_2\text{CO}_3$	$3.5 \times 10^{-7}$	$6.0 \times 10^{-11}$
Hydrogen sulfide, $\text{H}_2\text{S}$	$1.02 \times 10^{-7}$	$1.21 \times 10^{-14}$
Oxalic, 	$5.6 \times 10^{-2}$	$6.2 \times 10^{-4}$
Malonic, 	$1.51 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-6}$
Succinic, 	$6.46 \times 10^{-5}$	$3.31 \times 10^{-9}$
Phthalic, 	$6.0 \times 10^{-4}$	$4.0 \times 10^{-6}$



تابع جدول (7)

Diprotic Acids				
	$K_1$	$K_2$	$K_3$	
8-Hydroxyquinoline 	$1.07 \times 10^{-5}$		$6 \times 10^{-11}$	
Salicylic acid 	$1.07 \times 10^{-3}$		$1.0 \times 10^{-11}$	
Tartaric acid 	$2.0 \times 10^{-3}$		$8.9 \times 10^{-5}$	
Triprotic Acids				
	$K_1$	$K_2$	$K_3$	
Arsenic, $H_3AsO_4$	$6.0 \times 10^{-3}$	$1.05 \times 10^{-7}$	$4.0 \times 10^{-13}$	
Phosphoric, $H_3PO_4$	$7.1 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-8}$	$4.4 \times 10^{-13}$	
Citric acid 	$8.3 \times 10^{-4}$	$1.74 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-7}$	
A Tetraprotic Acid				
	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$
	$6.6 \times 10^{-3}$	$1.86 \times 10^{-3}$	$6.3 \times 10^{-7}$	$1.0 \times 10^{-10}$

مسائل:

1- انظر جدول (8) لقيم ( $K_b$ ): احسب PH لمحلول ، لحمض أحادي قاعدة ضعيفة حيث  $kb = 4 \times 10^{-4}$  وتركيز 0.1 M (Goopyl amine).

**$K_b$ -VALUES FOR SELECTED WEAK BASES  
AT 25°C**

Ammonia, $\text{NH}_3$	$1.8 \times 10^{-5}$
Ethylamine, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$4.3 \times 10^{-4}$
Hydroxylamine, $\text{HOH}_2\text{NH}_2$	$9.1 \times 10^{-7}$
Pyridine, 	$1.7 \times 10^{-9}$
Aniline, 	$4.0 \times 10^{-10}$

جدول (8)

بعض القيم المختارة لقيم التأيين

- باستخدام طريقة التقريبات المتعاقبة:

$$[\text{OH}^-]' = \sqrt{k_b C_{G4}} = 4 \times 10^{-4} \times 0.1 = 6.3 \times 10^{-3}$$

$$[\text{OH}^-]'' = \sqrt{k_b C_{G4} - [\text{OH}^-]'} = [4 \times 10^{-4} \times 0.1 - 6.3 \times 10^{-3}]^{1/2}$$

$$= 6.1 \times 10^{-3}$$

$$[\text{OH}^-]''' = \sqrt{k_b C_{G4} - [\text{OH}^-]''} = [4 \times 10^{-4} \times 0.1 - 6.1 \times 10^{-3}]^{1/2}$$

$$= 6.1 \times 10^{-3}$$

∴ التقريب الثاني مساوٍ للثالث، وهو الهدف. إذاً:

$$\text{POH} = \log 6.1 \times 10^{-3} = 2.21$$

2- احسب PH لمحلول  $1 \times 10^{-4}$  مول - لمركب المسألة (1).

- باستخدام الطرق التقريبية:

$$[\text{OH}^-]' = \sqrt{k_b C_{Gup}} = \sqrt{4 \times 10^{-4} \times 10^{-4}} = 2 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$[\text{OH}^-]'' = \sqrt{k_b C_{Gup} - [\text{OH}^-]'} = \sqrt{4 \times 10^{-4} \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-4} \text{M}}$$

وهو عدد لا نهائي تحت الجذر، أو يعتبر تخيلاً، وعليه تؤخذ المعادلة الرباعية لحل تلك

القيم كالتالي:

$$[\text{OH}^-]^2 = kbC_{\text{GuP}} - [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-]^2 + kb[\text{OH}^-] - kbC_{\text{GuP}} = 0$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{-kb + [k^2b + 4kbC_{\text{GuP}}]^{1/2}}{2} \quad \text{أي أن:}$$

ثم بالتعويض عن تلك القيم:

$$= 8.3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

وتكون إذاً:

$$\text{POH} = -\log 8.3 \times 10^{-5} = 4.08, \text{PH} = 9.92$$

احسب PH لمحلول تركيزه 0.001 مولار في  $\text{NH}_3$ ، 0.002 مولار من  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ، إذا كانت  $kb = 1.8 \times 10^{-5}$  للأمونيا.

بالطرق التقريبية:

$$[\text{OH}^-] = kb \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.001}{0.002} = 9 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{k_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{9 \times 10^{-6}} = 1.1 \times 10^{-9} \text{ M}$$

الوسط قاعدي.

$$[\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$$

$$[\text{OH}^-]' = kb \left( \frac{C_{\text{NH}_3} - [\text{OH}^-]'}{C_{\text{NH}_4^+} + [\text{OH}^-]'} \right)$$

$$= 1.8 \times 10^{-5} \left( \frac{0.001 - 9 \times 10^{-6}}{0.002 + 9 \times 10^{-6}} \right) = 9.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

يلاحظ أن التقريب الثاني مساوٍ للأول، وتكون إذاً:

$$\text{POH} = -\log 9 \times 10^{-6} = 5.84, \text{PH} = 8.96$$

1- احسب PH لمحلول محضر من 20 مليلتر من HCl تركيز 0.1 مولار و 50 مليلتر من الأمونيا 0.1 مولار.

عدد المليمول من  $NH_4^+$  المتكون = عدد المليمول من إضافة HCl  
 عدد المليمول من  $NH_3$  المتبقي = عدد المليمول من  $NH_3$  الابتدائية -  
 عدد المليمول من  $NH_4^+$  المتكون.  
 إذًا:

$$HCl \text{ مليمول } 2.0 = 0.1 \times 20$$

ويكون تركيز

$$\frac{2.0}{70} = C_{NH_4^+} \text{ المتكونة.}$$

$$\frac{3.0}{70} = C_{NH_4^+} \text{ المتبقية.}$$

وهذه النسبة تعرف بالمحلول المنظم، حيث  $C_{NH_3} > 0; C_{NH_4^+} > 0$   
 لنأخذ التقريب الأول:

$$[OH^-]' = kb \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{3.0/vol.}{2.0/vol.} = 2.7 \times 10^{-5} M$$

وهذا المحلول المنظم قاعدي.

$$[OH^-]'' = kb \left( \frac{C_{NH_3} - [OH^-]'}{C_{NH_4^+} + [OH^-]'} \right) = 1.8 \times 10^{-5} \left( \frac{3.0/vol. - 2.7 \times 10^{-5}}{2.0/vol. + 2.7 \times 10^{-5}} \right)$$

$$= 2.7 \times 10^{-5} M$$

$$POH = -\log 2.7 \times 10^{-5} = 4.37$$

$$PH = 14 - 4.37 = 9.43$$

$$C_{NH_4^+} = 1 \times 10^{-2} M, C_{NH_3} = 0$$

هذا يبين بوضوح الحالة عندما يكون التفاعل لتحلل  $NH_4^+$ . ولنبدأ في طريقة التقريب:

$$[H^+]' = \left[ \frac{kw}{kb} C_{NH_4^+} \right]^{1/2} = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \cdot 0.01 = 2.4 \times 10^{-6} M$$

$$[H^+]'' = \left[ \frac{kw}{kb} (C_{NH_4^+} - [H^+]') \right]^{1/2} = \left[ \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} - 2.4 \times 10^{-8} \right]^{1/2}$$

$$= 2.4 \times 10^{-6} M$$

$$PH = -\log 2.4 \times 10^{-6} = 5.62$$

جدول (16)

$\alpha$ -VALUES FOR 8-HYDROXYQUINOLINE  
 $K_1 = 1.07E - 5$   
 $K_2 = 6.0E - 11$

pH	$\alpha (0)$	$\alpha (1)$	$\alpha (2)$
0.50	0.100E + 01	0.338E - 04	0.642E - 14
1.00	0.100E + 01	0.107E - 03	0.642E - 13
1.50	0.100E + 01	0.338E - 03	0.642E - 12
2.00	0.999E + 00	0.107E - 02	0.641E - 11
2.50	0.997E + 00	0.337E - 02	0.640E - 10
3.00	0.989E + 00	0.106E - 01	0.635E - 09
3.50	0.967E + 00	0.327E - 01	0.621E - 08
4.00	0.903E + 00	0.967E - 01	0.580E - 07
4.50	0.747E + 00	0.253E + 00	0.480E - 06
5.00	0.483E + 00	0.517E + 00	0.310E - 05
5.50	0.228E + 00	0.772E + 00	0.146E - 04
6.00	0.855E - 01	0.914E + 00	0.549E - 04
6.50	0.287E - 01	0.971E + 00	0.184E - 03
7.00	0.925E - 02	0.999E + 00	0.594E - 03
7.50	0.294E - 02	0.995E + 00	0.189E - 02
8.00	0.928E - 03	0.993E + 00	0.596E - 02
8.50	0.290E - 03	0.981E + 00	0.186E - 01
9.00	0.882E - 04	0.943E + 00	0.566E - 01
9.50	0.248E - 04	0.841E + 00	0.159E + 00
10.00	0.584E - 05	0.625E + 00	0.375E + 00
10.50	0.102E - 05	0.345E + 00	0.655E + 00
11.00	0.134E - 06	0.143E + 00	0.857E + 00
11.50	0.148E - 07	0.501E - 01	0.950E + 00
12.00	0.153E - 08	0.164E - 01	0.984E + 00
12.50	0.155E - 09	0.524E - 02	0.995E + 00
13.00	0.156E - 10	0.166E - 02	0.998E + 00
13.50	0.156E - 11	0.527E - 03	0.999E + 00
14.00	0.156E - 12	0.167E - 03	0.100E + 01

جدول (12)

$\alpha$ -VALUES FOR SUCCINIC ACID  
 $K_1 = 6.46E - 05$   
 $K_2 = 3.31E - 06$

pH	$\alpha (0)$	$\alpha (1)$	$\alpha (2)$
0.50	0.100E + 01	0.204E - 03	0.214E - 08
1.00	0.999E + 00	0.646E - 03	0.214E - 07
1.50	0.998E + 00	0.204E - 02	0.213E - 06
2.00	0.994E + 00	0.642E - 02	0.212E - 05
2.50	0.980E + 00	0.200E - 01	0.210E - 04
3.00	0.939E + 00	0.607E - 01	0.201E - 03
3.50	0.829E + 00	0.169E + 00	0.177E - 02
4.00	0.600E + 00	0.387E + 00	0.128E - 01
4.50	0.307E + 00	0.627E + 00	0.657E - 01
5.00	0.104E + 00	0.673E + 00	0.223E + 00
5.50	0.234E - 01	0.477E + 00	0.499E + 00
6.00	0.358E - 02	0.231E + 00	0.765E + 00
6.50	0.427E - 03	0.872E - 01	0.912E + 00
7.00	0.454E - 04	0.293E - 01	0.971E + 00
7.50	0.463E - 05	0.946E - 02	0.991E + 00
8.00	0.466E - 06	0.301E - 02	0.997E + 00
8.50	0.467E - 07	0.954E - 03	0.999E + 00
9.00	0.468E - 08	0.302E - 03	0.100E + 01
9.50	0.468E - 09	0.955E - 04	0.100E + 01
10.00	0.468E - 10	0.302E - 04	0.100E + 01
10.50	0.468E - 11	0.955E - 05	0.100E + 01
11.00	0.468E - 12	0.302E - 05	0.100E + 01
11.50	0.468E - 13	0.955E - 06	0.100E + 01
12.00	0.468E - 14	0.302E - 06	0.100E + 01
12.50	0.468E - 15	0.955E - 07	0.100E + 01
13.00	0.468E - 16	0.302E - 07	0.100E + 01
13.50	0.468E - 17	0.955E - 08	0.100E + 01
14.00	0.468E - 18	0.302E - 08	0.100E + 01

جدول (4)

$\alpha$ -VALUES FOR CARBONIC ACID.  
 $K_1 = 3.5E - 07$   
 $K_2 = 6.0E - 11$

pH	$\alpha (0)$	$\alpha (1)$	$\alpha (2)$
0.50	0.100E + 01	0.111E - 05	0.210E - 15
1.00	0.100E + 01	0.350E - 05	0.210E - 14
1.50	0.100E + 01	0.111E - 04	0.210E - 13
2.00	0.100E + 01	0.350E - 04	0.210E - 12
2.50	0.100E + 01	0.111E - 03	0.210E - 11
3.00	0.100E + 01	0.350E - 03	0.210E - 10
3.50	0.999E + 00	0.111E - 02	0.210E - 09
4.00	0.997E + 00	0.349E - 02	0.209E - 08
4.50	0.989E + 00	0.109E - 01	0.208E - 07
5.00	0.966E + 00	0.338E - 01	0.203E - 06
5.50	0.900E + 00	0.997E - 01	0.189E - 05
6.00	0.741E + 00	0.259E + 00	0.156E - 04
6.50	0.475E + 00	0.525E + 00	0.997E - 04
7.00	0.222E + 00	0.777E + 00	0.466E - 03
7.50	0.827E - 01	0.916E + 00	0.174E - 02
8.00	0.276E - 01	0.967E + 00	0.580E - 02
8.50	0.879E - 02	0.973E + 00	0.183E - 01
9.00	0.269E - 02	0.941E + 00	0.565E - 01
9.50	0.759E - 03	0.840E + 00	0.159E + 00
10.00	0.179E - 03	0.625E + 00	0.375E + 00
10.50	0.312E - 04	0.345E + 00	0.655E + 00
11.00	0.408E - 05	0.143E + 00	0.857E + 00
11.50	0.452E - 06	0.501E - 01	0.950E + 00
12.00	0.468E - 07	0.164E - 01	0.984E + 00
12.50	0.474E - 08	0.524E - 02	0.995E + 00
13.00	0.475E - 09	0.166E - 02	0.998E + 00
13.50	0.476E - 10	0.527E - 03	0.999E + 00
14.00	0.476E - 11	0.167E - 03	0.100E + 01

جدول (11)

$\alpha$ -VALUES FOR PHTHALIC ACID  
 $K_1 = 8.0E - 4$   
 $K_2 = 4.0E - 6$

pH	$\alpha (0)$	$\alpha (1)$	$\alpha (2)$
0.50	0.997E + 00	0.252E - 02	0.319E - 07
1.00	0.992E + 00	0.794E - 02	0.317E - 06
1.50	0.975E + 00	0.247E - 01	0.312E - 05
2.00	0.926E + 00	0.741E - 01	0.296E - 04
2.50	0.798E + 00	0.202E + 00	0.255E - 03
3.00	0.555E + 00	0.444E + 00	0.177E - 02
3.50	0.281E + 00	0.719E + 00	0.898E - 02
4.00	0.107E + 00	0.858E + 00	0.343E - 01
4.50	0.339E - 01	0.858E + 00	0.108E + 00
5.00	0.885E - 02	0.708E + 00	0.283E + 00
5.50	0.174E - 02	0.441E + 00	0.558E + 00
6.00	0.250E - 03	0.200E + 00	0.800E + 00
6.50	0.290E - 04	0.733E - 01	0.927E + 00
7.00	0.305E - 05	0.244E - 01	0.976E + 00
7.50	0.310E - 06	0.784E - 02	0.992E + 00
8.00	0.312E - 07	0.249E - 02	0.998E + 00
8.50	0.312E - 08	0.790E - 03	0.999E + 00
9.00	0.312E - 09	0.250E - 03	0.100E + 01
9.50	0.312E - 10	0.791E - 04	0.100E + 01
10.00	0.312E - 11	0.250E - 04	0.100E + 01
10.50	0.312E - 12	0.791E - 05	0.100E + 01
11.00	0.312E - 13	0.250E - 05	0.100E + 01
11.50	0.312E - 14	0.791E - 06	0.100E + 01
12.00	0.312E - 15	0.250E - 06	0.100E + 01
12.50	0.313E - 16	0.791E - 07	0.100E + 01
13.00	0.312E - 17	0.250E - 07	0.100E + 01
13.50	0.313E - 18	0.791E - 08	0.100E + 01
14.00	0.313E - 19	0.250E - 08	0.100E + 01