

## I. تذكير: الأحماض والأسس

## 1.1. الأحماض والأسس حسب برونستد

■ الحمض هو كل فرد كيميائي قادر على فقدان بروتون  $H^+$  أو أكثر .



أمثلة :



■ الأساس هو كل فرد كيميائي قادر على اكتساب بروتون  $H^+$  أو أكثر .



أمثلة :

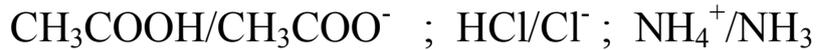


## 2.1. الثنائية أساس / حمض

الثنائية أساس / حمض تتشكل من حمض و أساس مرافق له . كل ثنائية أساس / حمض معرفة بنصف المعادلة حمض - أساس :



أمثلة :



## 3.1. التفاعل حمض - أساس

التفاعل حمض - أساس هو تحول يحدث خلاله انتقال بروتون  $H^+$  من الحمض  $HA_1$  للثنائية  $HA_1/A_1^-$  إلى الأساس



## II. تعريف و قياس PH لمحلول مائي :

## 1.2. تعريف :

كل محلول مائي يحتوي على شوارد  $H_3O^+$ . التركيز المولي لهذه الشوارد يتغير من بعض  $mol.L^{-1}$  إلى  $10^{-14}$  و بما أن استعمال هذه القيم الصغيرة تطرح بعض الصعوبات ، أدرج العالم سورنسن ( S.SORENSEN ) مقدار الـ pH وذلك باستعمال الدالة الرياضية اللوغارتمية  $\log$  .

يعرف الـ pH بالنسبة للمحاليل المخففة حيث  $[H_3O^+] \leq 5 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$  فان الـ PH يعرف بالعلاقة :

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

يمثل  $[H_3O^+]$  في هذه العلاقة العدد الذي يقيس التركيز المولي لشوارد  $H_3O^+$  في المحلول معبر عنها بـ  $mol.L^{-1}$ .

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

إن هذه العلاقة تكافئ العلاقة التالية :

الأستاذ : بطاهر  
محمّد \*مغنية\*

## ملاحظة :

$$\begin{aligned} \log 10 &= 1 \\ \log 1 &= 0 \\ \log x^n &= n \log x \\ \log \frac{a}{b} &= \log a - \log b \\ \log 10^x &= x \\ 10^{\log x} &= x \end{aligned}$$

○ نعتبر المحلولين المائيين التاليين :

المحلول الأول : محلول حمض كلور الهيدروجين :  $[H_3O^+]_1 = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

المحلول الثاني : محلول حمض الايثانويك :  $[H_3O^+]_2 = 3.98 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

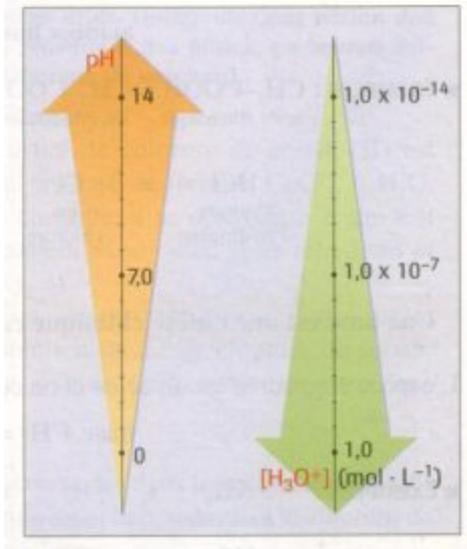
يمكن حساب قيمة الـ pH لكل محلول فنجد :

$$PH_1=2 \quad \text{و} \quad PH_2=2.4$$

## النتيجة :

$[H_3O^+]_1 > [H_3O^+]_2$  ←  $PH_2 > PH_1$  و هذا يعني أنه كلما تزايد الـ PH تناقص  $[H_3O^+]$  والعكس صحيح .

○ عند الدرجة  $25^\circ C$  ، المحاليل المعتدلة لها  $pH=7$  ، المحاليل الحمضية لها  $pH < 7$  و المحاليل الأساسية لها  $pH > 7$  .



## 2.2. قياس pH محلول مائي

إن قياس pH محلول مائي يسمح بتحديد تركيز شوارد الأوكسونيوم ، وكذلك الحالة النهائية لتفاعل كيميائي .

نستعمل عمليا طريقتان لقياس pH محلول مائي ، حسب الدقة المطلوبة .

أ- قياس الـ pH بواسطة الكواشف الملونة :

■ الكواشف الملونة ( مثل : الهليانين ، أزرق البروميتيمول ، الفينولفتالين ) تسمح بتحديد مجال قيمة pH لمحلول مائي .



الوثيقة 1

مثال : بأخذ أزرق البروميتيمول ( BBT ) لونا :

- أصفر بالنسبة لـ  $pH < 6.0$  .

- أزرق بالنسبة لـ  $pH > 7.6$  .

- أخضر بالنسبة للمجال  $[6.0 ; 7.6]$  الذي يسمى منطقة انعطاف أزرق البروميتيمول .

- ورق الـ pH : من أجل قياس pH محلول نغمس الورق في المحلول ثم نقارن اللون المحصل عليه مع الألوان المعطاة على العلبة لنقرأ قيمة الـ pH الموافقة ( الوثيقة 1 ) . يمكن ورق الـ pH من تحديد قيمة الـ pH بفارق وحدة .



الوثيقة 2

ب. قياس الـ pH بواسطة pH-متر :

PH-متر هو ميلي فولطمتر الكتروني مرتبط مع مسريين ( مسري مرجعي و مسري القياس مصنوع من الزجاج ) يعطي قيمة الـ pH مباشرة . يسمح الجهاز بقياس pH محلول مائي بدقة من رتبة 0.05 وحدة . ( الوثيقة 2 )

مثال : نعتبر محلولاً مائياً ، حيث يشير الـ pH - متر الى القيمة 4.30 .  
حسب هذه القيمة تكون قيمة الـ pH :  $4.25 \leq \text{pH} \leq 4.35$

### III. تأثير حمض أو أساس على الماء :

#### 1.3. حمض قوي و حمض ضعيف :

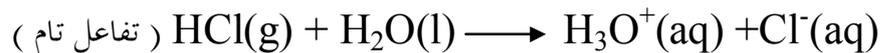
لنعتبر محلولين  $S_1$  و  $S_2$  عند نفس درجة الحرارة .

المحلول	$S_1$ : محلول لكلور الهيدروجين	$S_2$ : محلول لحمض الايثانويك
التركيز	$C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
الـ pH	$\text{PH}_1 = 2$	$\text{PH}_2 = 3.4$

إيجاد التركيز  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  لكل محلول :

$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-\text{PH}_1} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 10^{-3.4} = 3.98 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
---	--

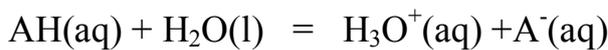
المحلول  $S_1$  :  $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = C_1$  ، إذا  $\text{HCl}$  يتشرد كلياً في الماء فهو حمض قوي .



المحلول  $S_2$  :  $[\text{H}_3\text{O}^+]_2 < C_2$  إذا  $\text{CH}_3\text{COOH}$  يتشرد جزئياً في الماء فهو حمض ضعيف .



يكون الحمض AH ضعيفاً إذا تشرد جزئياً في الماء :



يكون الحمض AH قوياً إذا تشرد كلياً في الماء :



#### 2.3. أساس قوي و أساس ضعيف

لنعتبر محلولين  $S_1$  و  $S_2$  عند نفس درجة الحرارة ( $25^\circ\text{C}$ ) .

المحلول	$S_1$ : محلول لماءات الصوديوم ( $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ )	$S_2$ : محلول لميثيل أمين ( $\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq})$ )
التركيز	$C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
الـ pH	$\text{PH}_1 = 12$	$\text{PH}_2 = 10.8$

إيجاد التركيز  $[\text{OH}^-]$  لكل محلول :

الأستاذ : بطاهر محمد \* مغنبة \*

$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 10^{-10.8} = 1.58 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-\text{pH}_1} = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$
$[\text{OH}^-]_2 = 10^{-14} / [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 6.33 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	$[\text{OH}^-]_1 = 10^{-14} / [\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
$[\text{OH}^-]_2 < C_2$	$[\text{OH}^-]_1 = C_1$

إذا  $\text{NaOH}(\text{s}) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$  : ينحل كلياً في الماء فهو أساس قوي :

$\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$  : ينحل جزئياً في الماء فهو أساس ضعيف :

#### IV. تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

#### 1.4. مقارنة التقدم الأعظمي و التقدم النهائي .

##### نشاط 1:

نحضر 1.0L من محلول كلور الهيدروجين و ذلك بإذابة 240mL من غاز كلور الهيدروجين في الماء المقطر . نقيس

بواسطة الـ pH - متر pH المحلول فنحصل على 2.0 .

نأخذ في شروط التجربة الحجم المولي  $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$  .

1. أكتب معادلة التفاعل بين الحمض والماء



2. أحسب كمية المادة الابتدائية لحمض كلور الهيدروجين المستعمل :

$$n_0 = \frac{V_g}{V_m} = 0.01 \text{ mol}$$

3. أنشئ جدول التقدم :

معادلة التفاعل		$\text{HCl}(\text{g})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\longrightarrow$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	+	$\text{Cl}^-(\text{aq})$
الحالة الابتدائية (mol)	x=0	$n_0$		زيادة		0		0
الحالة الانتقالية	x	$n_0 - x$		زيادة		x		x
الحالة النهائية (mol)	$x_f$	$n_0 - x_f$		زيادة		$x_f$		$x_f$

4. تعيين التقدم الأعظمي ( $x_{\text{max}}$ ) و التقدم النهائي ( $x_f$ )

▪ نحصل على التقدم الأعظمي عندما يختفي التفاعل الحد تماماً:  $x_{\text{max}} = n_0 = 0.01 \text{ mol}$

▪ نحصل على التقدم النهائي من قيمة الـ pH:  $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

فيكون التقدم النهائي:  $x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V = 10^{-2} \text{ mol}$  .

##### النتيجة :

نستنتج أن  $x_{\text{max}} = x_f$ ، إذن تفاعل انحلال حمض كلور الهيدروجين في الماء هو تفاعل تام .

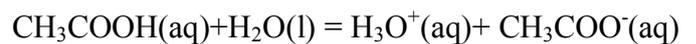
##### نشاط 2 :

نسكب في حوجلة سعتها  $v_0 = 500 \text{ ml}$  ، حجماً  $v = 1.00 \text{ ml}$  من حمض الايثانويك كثافته 1.05 ، نكمل الحجم

بعد ذلك إلى خط العيار بالماء المقطر . بعد تجانس المحلول الحاصل ، نغمر فيه مسرى الـ pH - متر و ننتظر إلى أن تستقر

قيمة الـ pH فنجد :  $\text{pH} = 3.10$  .

1. أكتب معادلة التفاعل الحاصل بين حمض الايثانويك و الماء .



2. أحسب كمية المادة الابتدائية لحمض الايثانويك المستعمل:

$$n_0 = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot v}{M} = \frac{d\rho \cdot v}{M}$$

$$n_0 = 1.75 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

3. أنشئ جدول التقدم :

معادلة التفاعل	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$				
الحالة الابتدائية (mol)	x=0	n <sub>0</sub>	زيادة	0	0
الحالة الانتقالية	x	n <sub>0</sub> -x	زيادة	x	x
الحالة النهائية (mol)	x <sub>f</sub>	n <sub>0</sub> -x <sub>f</sub>	زيادة	x <sub>f</sub>	x <sub>f</sub>

4. تعيين التقدم الأعظمي ( X<sub>max</sub> ) و التقدم النهائي ( X<sub>f</sub> ) :

■ المتفاعل المحد هو حمض الايثانويك لأن الماء ( المذيب ) موجود بزيادة : X<sub>max</sub>=n<sub>0</sub> = 1.75.10<sup>-2</sup>mol

■ يدل استقرار pH المحلول على أن الجملة الكيميائية و وصلت إلى حالتها النهائية .

$$\text{حسب علاقة الـpH} : [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-3.1} = 7.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{حسب جدول التقدم} : x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V_0$$

$$x_f = 7.9 \cdot 10^{-4} \cdot 0.500 = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

■ نلاحظ أن التقدم النهائي مختلف عن التقدم الأعظمي X<sub>f</sub> < X<sub>max</sub> .

■ نلاحظ كذلك أن كمية حمض الايثانويك في الحالة النهائية : n<sub>f</sub>(CH<sub>3</sub>COOH)=n<sub>0</sub>-x<sub>f</sub>=1.71.10<sup>-2</sup>mol

### النتيجة :

نستنتج أن المتفاعل المحد لم يستهلك كلياً و بالتالي التفاعل غير تام (محدود) فجميع المتفاعلات و النواتج تتواجد معا في الحالة النهائية .

### 2.4 . نسبة التقدم النهائي

من أجل مقارنة التقدم النهائي مع التقدم الأعظمي نعرف مقدارا جديدا يسمى نسبة التقدم النهائي و نرسم له بـ τ و يعطى

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} \quad \text{بالعلاقة} :$$

-نسبة التقدم النهائي يعبر عنها بدون وحدة و هي محصورة بين 0 و 1 ( 0 < τ ≤ 1 ) ويمكن أن تعطى بنسبة مائوية ( % )

-إذا كان τ=1 فان التحول يكون تام .

-إذا كان τ < 1 يكون التحول غير تام .

مثال : النشاطين السابقين

$$\text{محلول حمض كلور الهيدروجين} : \tau = 1 = 100\%$$

$$\text{محلول حمض الايثانويك} : \tau = 2.3 \cdot 10^{-2} = 2.3\%$$

### 3.4 مفهوم حالة التوازن

➤ هل يمكن لتحول غير تام أن يتطور في الاتجاهين ؟

### نشاط :

- نحضر بيشرين يحتويان محلول حمض الايثانويك تركيزه المولي  $c=1.0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . أعطى قياس الـ pH القيمة 3.4 .
- نضيف إلى البيشر الأول بعض قطرات حمض الايثانويك النقي فنلاحظ أن الـ pH يأخذ القيمة 2.85 .
- نضيف الى البيشر الثاني بلورات ايثانوات الصوديوم (  $\text{CH}_3\text{COONa(s)}$  ) فنلاحظ أن الـ pH يأخذ القيمة 5.26 .

### الملاحظة :

عند إضافة حمض الايثانويك الـ pH ينقص ، بينما عند إضافة ايثانوات الصوديوم الـ pH يتزايد .

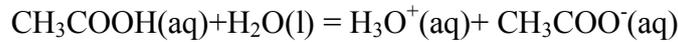
### التفسير :

يمكن كتابة معادلة التفاعل الحاصل بين حمض الايثانويك و الماء كمايلي :



- بإضافة حمض الايثانويك النقي نلاحظ تناقص الـ pH و بالتالي تزايد  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ، إذن الجملة تطورت في الاتجاه المباشر أي من اليسار إلى اليمين ( ارتفاع التقدم  $X_f$  ).
- بإضافة ايثانوات الصوديوم نلاحظ تزايد الـ pH و بالتالي تناقص  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ، إذن الجملة تطورت في الاتجاه غير المباشر أي من اليمين إلى اليسار ( تناقص التقدم  $X_f$  ).
- لهذا السبب نمذج التحول الحادث بالمعادلة :

الاتجاه المباشر  $\rightarrow$



الاتجاه غير المباشر  $\leftarrow$

يحدث خلال كل تحول كيميائي غير تام ، تفاعل في الاتجاهين .

➤ حالة توازن جملة كيميائية

في المحلول المائي لحمض الايثانويك ، الـ pH بقي ثابتا في الحالة النهائية و هذا ينتج عنه أن تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة ( $\text{CH}_3\text{COOH(aq)}$  ،  $\text{H}_2\text{O(l)}$  ،  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  ،  $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$  ) كذلك تبقى ثابتة نقول أن الجملة في حالة توازن ديناميكي .

في تحول كيميائي لجملة إذا كانت المتفاعلات و النواتج متواجدة في الحالة النهائية بكميات ثابتة فان الجملة في حالة توازن ديناميكي .

### التفسير :

إذا كانت الجملة في الحالة الابتدائية تضم فقط نوعين كيميائيين A و B فان التفاعل يحدث في الاتجاه المباشر (1) بسرعة



خلال تطور التفاعل تتناقص كميتي كل من A و B فتتناقص التصادمات الفعالة بينهما مما يؤدي إلى تناقص السرعة  $V_1$  .  
في نفس الوقت تتزايد كميتي C و D و بالتالي تزايد عدد التصادمات بينهما مما يؤدي إلى تزايد السرعة  $V_2$  في الاتجاه غير



عندما تتساوى السرعتين  $V_1$  و  $V_2$  فان التراكيز المولية للجملية الكيميائية تبقى ثابتة بمرور الزمن .  
لكن على المستوى العياني يظهر و كأن الجملية الكيميائية متوقفة .

#### 4.4 . كسر التفاعل ( $Q_r$ )

##### أ-تعريف كسر التفاعل

لدراسة حالة جملة كيميائية ، يجب إيجاد مقدار يميز التحول الحاصل في كل لحظة ، يدعى هذا المقدار كسر التفاعل ( $Q_r$ ) .  
يعرف كسر التفاعل من أجل التفاعل ذي المعادلة:  $aA_{(aq)} + bB_{(aq)} = cC_{(aq)} + dD_{(aq)}$  كمايلي :

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

[A] ، [B] ، [C] ، [D] تمثل التراكيز المولية للمتفاعلات و النواتج في لحظة ما .  
 $Q_r$  عدد دون وحدة اصطلاحا .

إذا أخذت التراكيز السابقة في الحالة الابتدائية فان كسر التفاعل يعبر عنه بـ  $Q_{ri}$  .

إذا أخذت التراكيز السابقة في الحالة الابتدائية فان كسر التفاعل يعبر عنه بـ  $Q_{rf}$  .

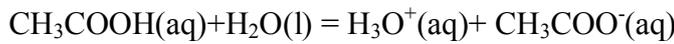
مثال : من أجل التفاعل ذي المعادلة التالية :  $I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) = 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$

$$Q_r = \frac{[I^-]^2 \cdot [S_4O_6^{2-}]}{[I_2] \cdot [S_2O_3^{2-}]^2}$$

ب-اصطلاحات :

■ حالة تفاعل المذيب ( الماء) قد يكون متفاعل أو ناتج ، يصطلح :  $[H_2O]=1$  في علاقة كسر التفاعل .

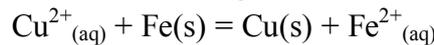
مثال : معادلة تفاعل حمض الايثانويك مع الماء :



$$Q_r = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \quad \text{: كسر التفاعل عند لحظة } t$$

■ حالة تفاعل يكون أحد المتفاعلات أو النواتج نوع كيميائي صلب

مثال : معادلة تفاعل معدن الحديد ( $Fe(s)$ ) مع كبريتات النحاس الثنائي :



$$Q_r = \frac{[Fe^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \quad \text{: كسر التفاعل عند لحظة } t$$

يصطلح أن نأخذ  $[Cu(s)] = 1$  ،  $[Fe(s)] = 1$

لاتظهر تراكيز الأنواع الكيميائية الصلبة في تعبير كسر التفاعل .

لاتدخل في علاقة كسر التفاعل ، الا التراكيز المولية للأنواع الكيميائية المذابة

## ج- كسر التفاعل عند حالة التوازن $Q_{rf}$

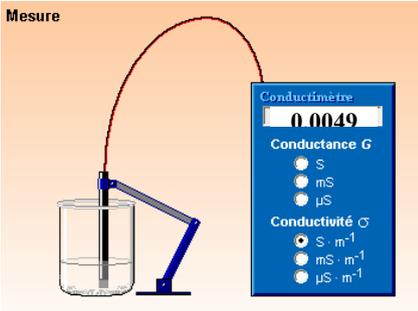
ج-1. **تعريف:** نسمي كسر التفاعل عند التوازن  $Q_{rf}$ ، القيمة التي يأخذها كسر التفاعل عندما تكون الجملة الكيميائية المدروسة في حالة التوازن .

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

## ج-2. تحديد كسر التفاعل بواسطة قياس الناقلية .

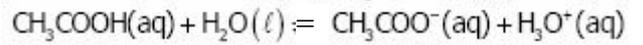
**نشاط:** نسكب في بيشر 50mL من محلول حمض الايثانويك تركيزه  $c=1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . نستعمل جهاز قياس الناقلية لقياس الناقلية النوعية للمحلول ، فنجد عند الدرجة  $25^\circ\text{C}$  القيمة  $\sigma=4.9 \cdot 10^{-3} \text{ s.m}^{-1}$  .

### الجواب :



الخاصية الناقلية للمحلول تعود إلى الشوارد الناتجة عن التفاعل بين

حمض الايثانويك و الماء حسب المعادلة التالية :



كما رأينا سابقا هذا التفاعل محدود يتم في الاتجاهين و يصل إلى حالة التوازن

حيث تراكيز الأفراد الكيميائية تبقى ثابتة :  $[\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})]_f$  ،  $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$  ،  $[\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})]_f$

الناقلية النوعية للمحلول هي :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \times [\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})]_f$$

أي :  $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f$  لأن  $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})]_f$  حسب جدول

التقدم السابق .

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})]_f = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} \quad \text{نستنتج أن :}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})]_f = 0.125 \text{ mol.m}^{-3} \quad \text{تطبيق عددي :}$$

عند التوازن يوجد حمض الايثانويك الذي أضيف إلى الماء على شكل جزيئات  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$  ( التي لم تتفاعل ) و

شوارد الايثانوات  $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$  و بالتالي :  $[\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})]_f = C - [\text{H}_3\text{O}^+]_f$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})]_f = 8.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{تطبيق عددي :}$$

$$Q_{rf} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} \quad \text{علاقة كسر التفاعل عند حالة التوازن هي :}$$

$$Q_{rf} = 1.78 \cdot 10^{-5} \quad \text{نجد :}$$

الأستاذ : بطاهر  
محمد \*مغنية\*

### ج-3 ثابت التوازن K

تعريف : كل معادلة تفاعل ترفق بثابت K يسمى ثابت التوازن الذي قيمته تساوي كسر التفاعل  $Q_{rf}$  في حالة التوازن و لايتعلق إلا بدرجة الحرارة .

$$K = Q_{rf}$$

### ج-4 تأثير الحالة الابتدائية لحملة كيميائية على حالة التوازن :

#### 1-1 ثابت التوازن و الحالة الابتدائية

نقيس الناقلية النوعية  $\sigma$  لمحاليل حمض الايثانويك ذات تراكيز مولية مختلفة ، عند درجة حرارة  $25^\circ\text{C}$  و نحصل على النتائج التالية :

$1.0 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	C(mol.L <sup>-1</sup> )
$4.9 \cdot 10^{-3}$	$11.4 \cdot 10^{-3}$	$16.2 \cdot 10^{-3}$	$\sigma(\text{s.m}^{-1})$

بالاستعانة بالتجربة السابقة يمكن حساب كل من  $[H_3O^+]_f$  و  $Q_{rf}$  أي K و ندون النتائج في الجدول التالي :

$1.0 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	C(mol.L <sup>-1</sup> )
$1.25 \cdot 10^{-4}$	$2.92 \cdot 10^{-4}$	$4.14 \cdot 10^{-4}$	$[H_3O^+]_f(\text{mol.L}^{-1})$
$1.78 \cdot 10^{-5}$	$1.80 \cdot 10^{-5}$	$1.79 \cdot 10^{-5}$	K

يلاحظ أن قيمة كسر التفاعل عند حالة التوازن تقريبا ثابتة :

النتيجة :

عند درجة حرارة معينة ، يأخذ كسر التفاعل في حالة التوازن قيمة مستقلة عن التركيب الابتدائي للحملة الكيميائية .

#### 1-2 النسبة النهائية لتقدم التفاعل و الحالة الابتدائية

تسمح النتائج المحصل عليها في النشاط السابق بحساب نسبة التقدم النهائي ( $\tau$ ) لتفاعل حمض الايثانويك مع الماء و ذلك عند تغير التركيب الابتدائي :

$$\tau = \frac{x_{final}}{x_{max}} = \frac{n_{CH_3COO^-}(aq)f}{n_i CH_3COOH(aq)}$$

نقسم العلاقة على حجم المحلول (V) :

$$\tau = \frac{[CH_3COO^-](aq)]_f}{[CH_3COOH(aq)]_i} = \frac{[H_3O^+]_f}{c}$$

ف نحصل على النتائج التالية :

$1.0 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	C(mol.L <sup>-1</sup> )
$1.25 \cdot 10^{-4}$	$2.92 \cdot 10^{-4}$	$4.14 \cdot 10^{-4}$	$[H_3O^+]_f(\text{mol.L}^{-1})$
12.5	5.8	4.1	$\tau(\%)$

النتيجة :

النسبة النهائية لتقدم تفاعل تتعلق بالحالة الابتدائية للحملة ، كلما كانت التراكيز صغيرة كانت نسبة التقدم النهائي كبيرة .



## V. التحولات حمض -أساس

### 1.5 التفكك الذاتي للماء :

أعطى قياس الـPH للماء النقي عند  $25^{\circ}\text{C}$  القيمة 7 مما يدل على أنه يحتوي على شواذر الهيدرونيوم  $\text{H}_3\text{O}^+$  تركيزها عند الدرجة  $25^{\circ}\text{C}$  :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{mol.L}^{-1}$  .

الماء فرد كيميائي متذبذب أي يلعب دور حمض و أساس إذن يحدث تفاعل حمض -أساس داخل الماء ، بين الحمض  $\text{H}_2\text{O}$  و الأساس  $\text{H}_2\text{O}$  وفق المعادلة التالية :  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$  .  
يسمى هذا التفاعل في الاتجاه المباشر بالتفكك الذاتي للماء .

### 2.5 الجداء الشاردي للماء

في كل المحاليل المائية ، الجداء الشاردي للماء يعبر عنه بالعلاقة :  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$  و يتعلق فقط بدرجة الحرارة .

المقدار  $\text{pK}_e$  المعبر عنه بالعلاقة التالية :

$$\text{pK}_e = -\log K_e$$

يد اند الدرجة



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

$\text{p}K_a = 4.75$  و  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$  :  $25^\circ\text{C}$

مثال 2 : ثابت الحموضة للشائبة  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  تعطى بالعلاقة :  $K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$

عند  $25^\circ\text{C}$  ،  $K_a = 1.6 \cdot 10^{-5}$  و  $\text{p}K_a = 4.8$  .

## 2. العلاقة بين $\text{p}K_a$ و $\text{pH}$

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad \text{و} \quad \text{p}K_a = -\log K_a \quad \text{و} \quad \text{pH} = -\log [H^+]$$

الأسس $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	pH	$\tau$	$K_a$	$pK_a$
NH <sub>3</sub>	10,6	0,04	$6.3 \cdot 10^{-10}$	9,2
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	11,3	0,20	$2.0 \cdot 10^{-11}$	10,7

مثيل أمين أساس اقوي من غاز النشادر  $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2$

بالنسبة للتركيز نفسه يكون الأساس أقوى (  $\tau$  كبيرة ) اذا :

○ كان الـ pH كبيراً .

○ كان ثابت الحموضة  $K_a$  للثنائية التي ينتمي لها صغيراً أي  $pK_a$  أكبر .

### 5.5. مجالات تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية لثنائية

#### 1. الحالة العامة

العلاقة  $pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[A]}$  الموافقة للثنائية A/B تبرز ثلاث حالات :

الحالة الأولى :  $pH = pK_a$

$$\log \frac{[B]}{[A]} = 0 \Rightarrow \frac{[B]}{[A]} = 1 \Rightarrow [B] = [A]$$

في هذه الحالة يكون تركيز الحمض مساوياً لتركيز الأساس المرافق له وبالتالي **لا توجد صفة غالبة**.

الحالة الثانية :  $pH < pK_a$

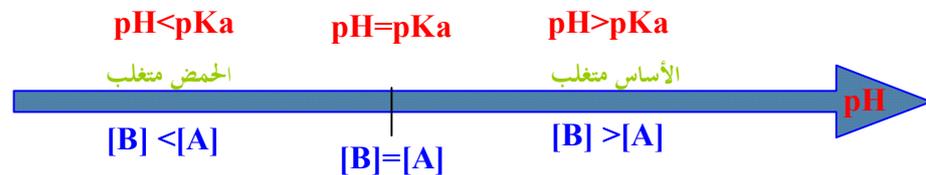
$$\log \frac{[B]}{[A]} < 0 \Rightarrow \frac{[B]}{[A]} < 1 \Rightarrow [B] < [A]$$

في هذه الحالة يكون تركيز الحمض أكبر من تركيز الأساس المرافق له وبالتالي **الصفة الحمضية هي الغالبة**.

الحالة الثالثة :  $pH > pK_a$

$$\log \frac{[B]}{[A]} > 0 \Rightarrow \frac{[B]}{[A]} > 1 \Rightarrow [B] > [A]$$

في هذه الحالة يكون تركيز الأساس أكبر من تركيز الحمض المرافق له وبالتالي **الصفة الأساسية هي الغالبة**.



ملاحظة: مخطط توزيع الصفة الغالبة

لمعرفة الصفة الغالبة لثنائية (A/B) يستعمل عادة مخطط يدعى

مخطط الصفة الغالبة يبرز تطور النسبة المئوية للصفة الحمضية و

النسبة المئوية للصفة الأساسية بدلالة الـ pH .

عند تقاطع المنحنيين : % للحمض = % للأساس = 50%

إذن :  $[B] = [A]$  ←  $\text{PH} = \text{Pka}$

### 6.5. تطبيق على الكواشف الملونة

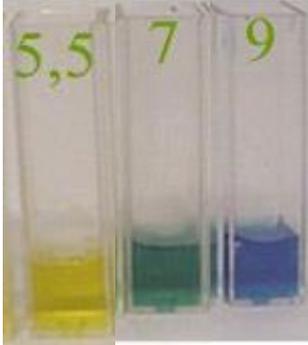
#### نشاط :

نأخذ 3 أنابيب اختبار ، نضع في الأول محلول الصود ، في الثاني ماء مقطر ، في الثالث حمض الإيثانويك ، ونضيف قطرات من أزرق البروموتيمول إلى كل محلول.

ماذا تلاحظ؟ حاول أن تعطي تفسيراً لما تلاحظه.

**الملاحظة:** في الأنبوب الأول يظهر اللون الأزرق، وفي الثاني اللون الأخضر (اللون الأصلي لأزرق البروموتيمول) وفي الثالث اللون الأصفر

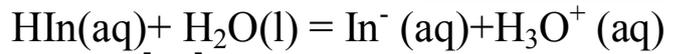
**التفسير:** حسب طبيعة الوسط يظهر أزرق البروموتيمول بلون معين وهذا يعني أن له صفتان (حمضية وأساسية) تختلفان في اللون إذن:



محاليل أزرق البروموتيمول

الكاشف الملون عبارة عن ثنائية (أساس/حمض) حيث الصفة الحمضية و الصفة الأساسية لهما لوان مختلفان في محلول مائي .

معادلة تفاعله مع الماء:



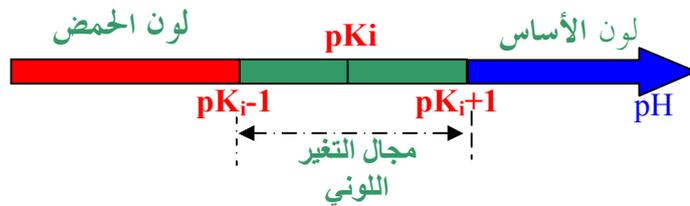
من أجل الثنائية  $\text{HIn} / \text{In}^-$  يمكن كتابة  $\text{pH} = \text{pKi} + \log \left[ \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \right]$

اللون الذي يأخذه الكاشف الملون يتعلق بالصفة الغالبة و بالتالي بقيمة  $\text{pH}$  المحلول .

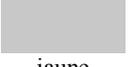
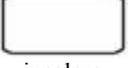
➤  $\text{In}^- \leftarrow \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} > 10$  تشكل أغلبية ومنه لون المحلول هو لون الأساس  $\text{In}^-$  ويكون:  $\text{pH} > \text{pKi} + 1$

➤  $\text{HIn} \leftarrow \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} < \frac{1}{10}$  تشكل أغلبية ومنه لون المحلول هو لون الحمض  $\text{HIn}$  ويكون:  $\text{pH} < \text{pKi} - 1$

➤  $\text{pKi} - 1 < \text{pH} < \text{pKi} + 1$  يتواجد النوعان المرافقان بتراكيز متقاربة ، فان لون المحلول يكون مزيج من اللونين لهذا يسمى هذا المجال بمجال التغير اللوني للكاشف (منطقة الانعطاف) .



## بعض الكواشف الملونة

الكاشف	$Pk_i$	لون الحمض	مجال الانعطاف	لون الأساس
Orange de Méthyle	3,7	 rouge	3,2 – 4,4	 jaune
Vert de bromocrésol	4,7	 jaune	3,8 – 5,4	 bleu
Rouge de méthyle	5,1	 jaune	4,8 – 6,0	 rouge
Bleu de bromothymol	7,0	 jaune	6,0 – 7,6	 bleu
Rouge de phénol	7,9	 jaune	6,8 – 8,4	 rouge
Phénolphthaléine	9,4	 incolore	8,2 – 10,0	 violet

## VI .. المعايرة الـ pH مترية .

### 1.6 .الهدف و الشروط

الهدف: معايرة محلول حمض ( أو أساس) تتمثل في تعيين التركيز المولي ( C ) له .

- إذا كان النوع الكيميائي المعيار حمضا ،نعايره بواسطة محلول أساسي ذي تركيز معلوم .
- إذا كان النوع الكيميائي المعيار أساسا ،نعايره بواسطة محلول حمضي ذي تركيز معلوم .

الشروط :يجب أن يكون تفاعل المعايرة :

▪ كليا :  $K > 10^4$

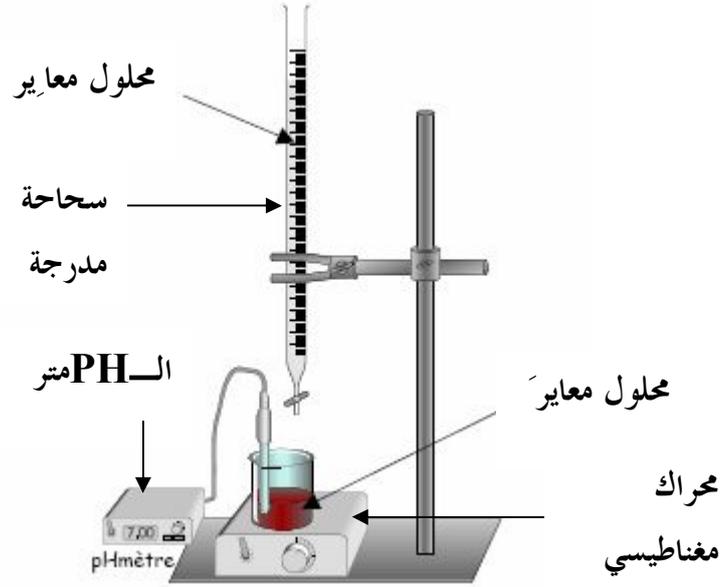
▪ سريعا .

▪ وحيدا ( عدم وجود تفاعلات ثانوية ).

### 2.6 .الوسائل التجريبية

أنظر الوثيقة الموالية :

الأستاذ : بطاهر  
محمّد \*مغنية\*



### 3.6 البرتوكول التجريبي :

- نضع محلول معايرَ مثلاً محلول حمض حجمه  $V_a$  تركيزه المولي  $C_a$  في البيشر .
- نضيف الماء المقطر حتى يسهل غمر مسبار جهاز الـ pH-متر في المحلول .
- نملأ السحاحة بالمحلول الأساسي الذي تركيزه  $C_b$  .
- نسكب تدريجياً المحلول الأساسي على المحلول الحمضي بحيث أنه من أجل كل قيمة لـ  $V_b$  نسجل قيمة pH المزيج الموافقة .
- نرسم منحنى المعايرة الذي يمثل تغيرات pH المزيج بدلالة حجم المحلول الأساسي المضاف  $V_b$ :  $ph=f(V_b)$  .

### 4.6. تعريف التكافؤ

من أجل معادلة تفاعل المعايرة التالية:  $HA(aq) + B(aq) = A^-(aq) + BH^+(aq)$  يتحقق التكافؤ خلال معايرة حمض -أساس محلول حمضي  $HA(aq)$  بواسطة محلول أساسي  $B(aq)$  عندما نحقق مزيج ستيكيومتري للمتفاعلات .

في هذه الحالة المعاملات الستوكيومترية متساوية :

$$n_i(HA) = n_E(B) \text{ إذا كان المحلول الأساسي في السحاحة .}$$

$$n_i(B) = n_E(HA) \text{ إذا كان المحلول الحمضي في السحاحة .}$$

### 5.6. دراسة بعض الأمثلة عن المعايرة

مثال 1: معايرة محلول حمض الايثانويك بواسطة محلول الصود

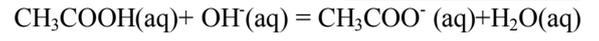
$$\text{المحلول المعاير: } v_a = 20 \text{ ml} , c_a = ?$$

$$\text{المحلول المعاير: } c_b = 20 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{منحنى المعايرة } PH=f(v_b) \text{ ( الوثيقة 1)}$$

الأستاذ: بطاهر  
معه \*مغنية\*

معادلة تفاعل المعايرة:



مناقشة منحنى المعايرة:

الجزء (  $0 < V_b < 11 \text{ ml}$  ) : يتزايد الـ **PH** ببطء

الجزء (  $11 < V_b < 13 \text{ ml}$  ) : تغير مفاجئ لـ **PH**

الجزء  $V_b > 13 \text{ ml}$  يتزايد قليلا ويبطئ ليؤول إلى

قيمة حدية .

التكافؤ: عند التكافؤ تكون المتفاعلات في الشروط

الستوكيومترية . لتكن E نقطة التكافؤ (نقطة

الانعطاف) ، عندها :



$$C_a = 12.4 \text{ mmol/L} \quad \leftarrow C_a V_a = C_b V_{be}$$

**PH** عند التكافؤ : **PH<sub>E</sub> = 8.3**

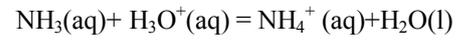
مثال 2: معايرة محلول النشادر بواسطة محلول كلور الماء

المحلول المعايير:  $v_b = 20 \text{ ml}$  ،  $c_b = ?$

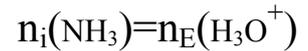
المحلول المعايير:  $c_a = 4.10^{-2} \text{ mol/L}$

منحنى المعايرة  $\text{PH} = f(v_a)$  : ( الوثيقة 2 )

معادلة تفاعل المعايرة:



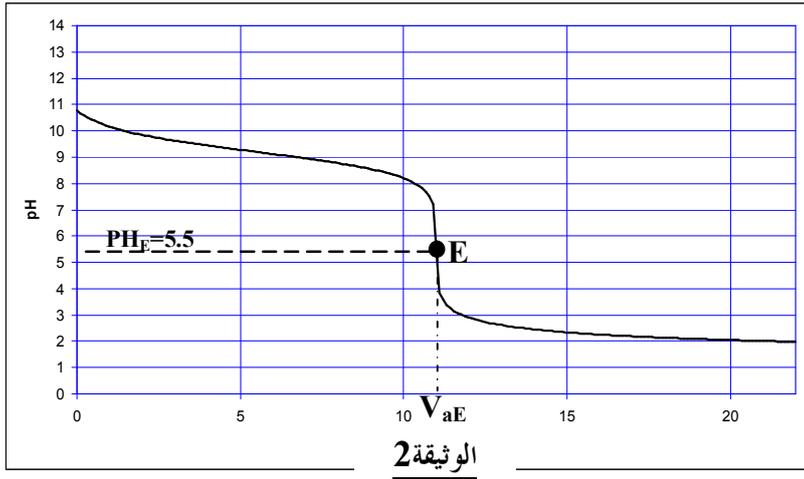
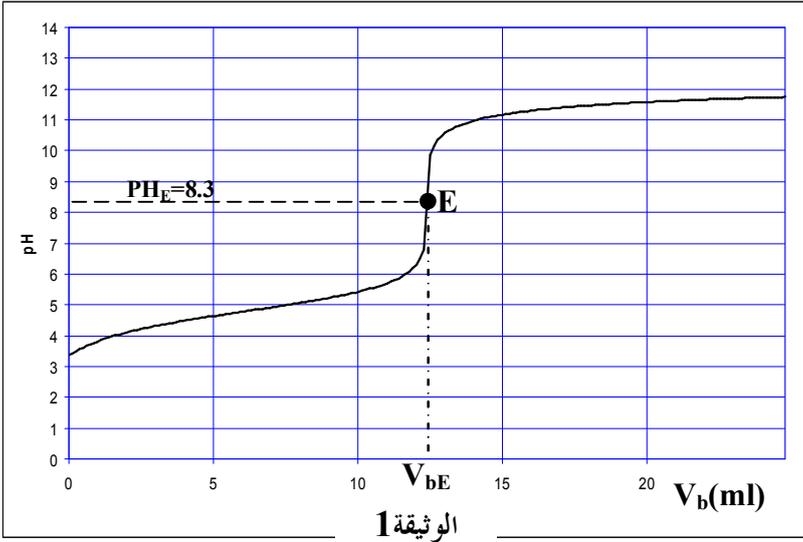
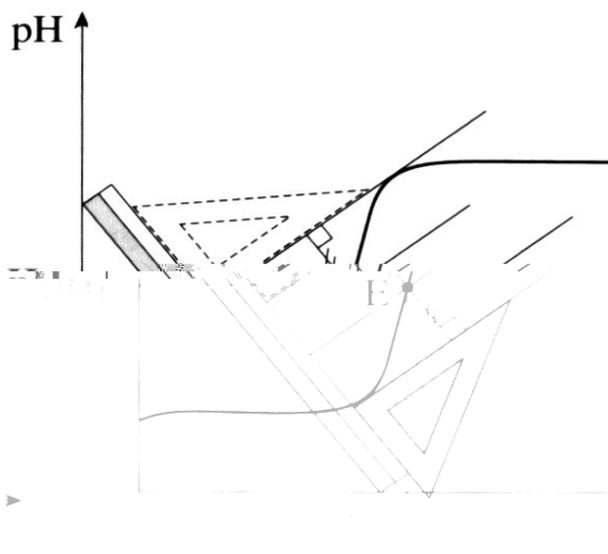
التكافؤ :



$$C_a = 22 \text{ mmol/L} \quad \leftarrow C_b V_b = C_a V_{aE}$$

○ طريقة تعيين نقطة التكافؤ على منحنى المعايرة :

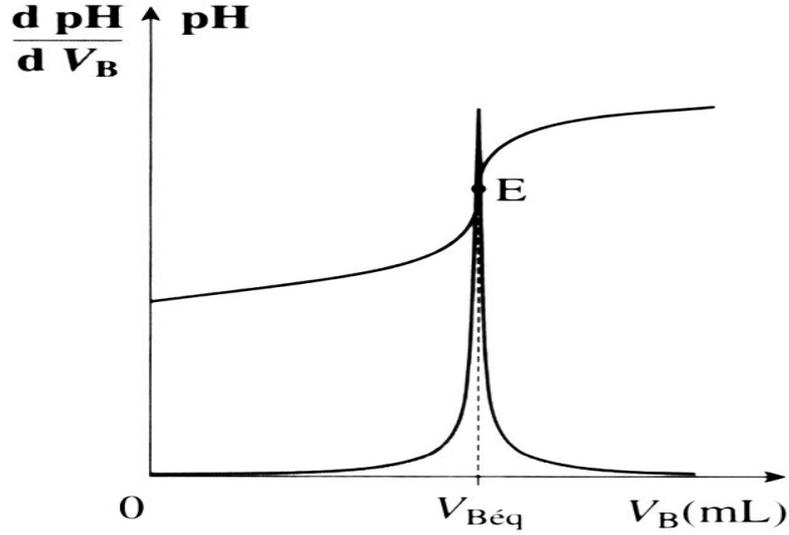
طريقة المماسين المتوازيين



- طريقة المنحنى المشتق :  $g(v) = \frac{dpH}{dv}$

بواسطة نفس البرنامج الذي يرسم منحنى المعايرة يمكن رسم المنحنى  $g(v) = \frac{dpH}{dv}$  حيث :

نقطة التكافؤ توافق النهاية العظمى للمنحنى  $g(v) = \frac{dpH}{dv}$

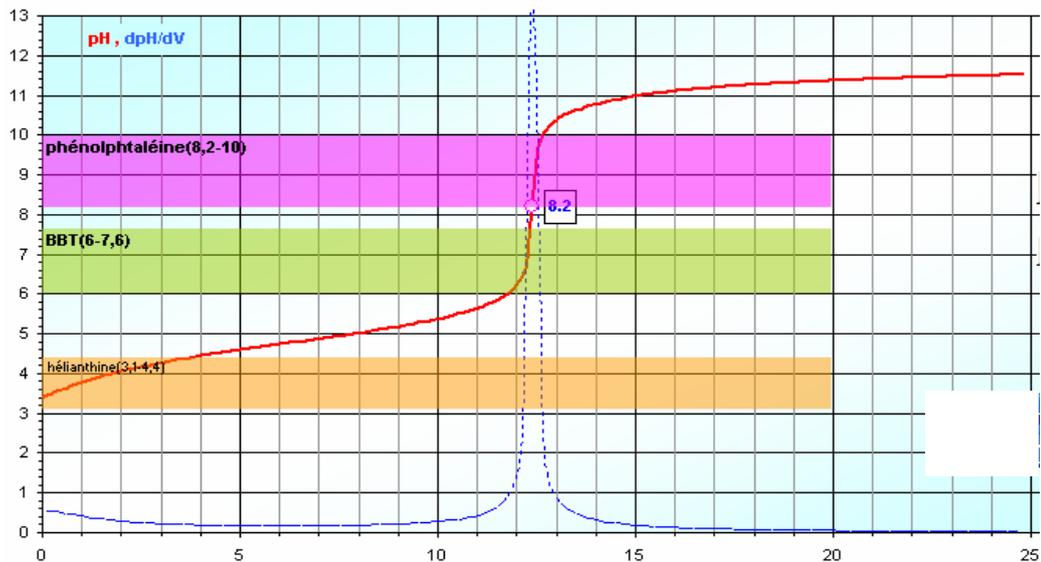


- الطريقة اللونية : استعمال الكاشف الملون لتحديد التكافؤ .

ليكون كاشف ملون مناسب لتحديد التكافؤ ، يجب أن يضم مجال تغيره اللوني قيمة PH المحلول عند التكافؤ .

مثال : معايرة محلول حمض الايثانويك بواسطة محلول الصود ( الوثيقة 3) :  $PH_E = 8.3$

الكاشف المناسب : الفينول فتاليين [ 8.2-10 ] و أحمر الكريزول [ 8.8- 7.2 ]



الوثيقة 3

الأستاذ : بطاهر  
محمد \* مغنية \*