

الأستاذ : عايب كمال / بوسعادة

## 1- PH محلول مائي :

### 1-1- مفهوم الـ PH :

\*\* من أجل الخاليل الممددة ( $[H_3O^+] \leq 5 \times 10^{-2}$ ) فإن الـ PH محلول يعرف كيميائي :

$$PH = -\log[H_3O^+] \quad \text{أي} \quad [H_3O^+] = 10^{-PH}$$

\*\* log : اللوغاريتم العشري بحيث :  $\log(1) = 0$  ,  $\log(10) = 1$

\*\* مثال : محلول  $s_1$  :  $[H_3O^+] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  :  $PH = 2,7$

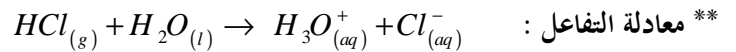
\*\* محلول  $s_2$  :  $PH = 8,6$  :  $[H_3O^+] = 10^{-8,6} \Leftrightarrow [H_3O^+] = 2,5 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$

### 1-2- قياس الـ PH : يقاس باستعمال ورق الـ PH أو أحد الكواشف الملونة بطريقة تقريبية و يمكن قياسه بأكثر دقة

باستعمال جهاز الـ PH متر مثلا (أخذ أمثلة) .

\*\* تمرين تدريبي : نذيب كتلة قدرها 0,32g من غاز HCl في مقدار 100 ml من الماء علما أن التفاعل يكون تاما .

- أكتب معادلة التفاعل ثم استنتج PH المحلول .



\*\* حساب الـ PH :  $n_o = \frac{m}{M} = \frac{0,32}{36,5} = 8,76 \times 10^{-3} \text{ mol}$  ومنه  $[HCl]_o = \frac{n_o}{V} = \frac{8,76 \times 10^{-3}}{0,1} = 8,76 \times 10^{-2}$

بما أن التفاعل تاما فإن :  $[H_3O^+] = [HCl]_o = 8,76 \times 10^{-2}$

ومن العلاقة  $PH = -\log[H_3O^+]$  نجد أن :  $PH = 1,06$  .

## 2- محلول حمضي و محلول أساسي :

### 1-2- الحمض القوي و الحمض الضعيف :

\*\* نقول عن الحمض HA تركيزه  $c_a$  أنه حمض قوي إذا تشرّد في الماء كليا بحيث عند التوازن يكون :  $[HA]_o = c_a = [H_3O^+]$



\*\* نقول عن الحمض HA تركيزه  $c_a$  أنه حمض ضعيف إذا تشرّد جزئيا في الماء بحيث عند التوازن يكون :  $[HA]_o = c_a > [H_3O^+]$



\*\* مثال :  $s_1$  ,  $s_2$  حمضان بحيث :

-  $s_1$  : HCl :  $\{PH_1 = 2, C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}\} \Leftrightarrow$  الحمض قوي لأن :  $[H_3O^+] = 10^{-PH} = 10^{-2} = C_1$

-  $s_2$  :  $CH_3COOH$  :  $\{PH_2 = 3,4, C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}\} \Leftrightarrow$  الحمض ضعيف لأن :  $[H_3O^+] = 3,98 \times 10^{-4} < C_2$

### 2-2- الأساس القوي و الأساس الضعيف :

\*\* نقول عن أساس B أنه أساس قوي إذا تشرّد في الماء كليا بحيث عند التوازن يكون :  $[B]_o = [OH^-]$



\*\* نقول عن أساس B أنه أساس ضعيف إذا تشرّد في الماء جزئيا بحيث عند التوازن يكون :  $[B]_o > [OH^-]$

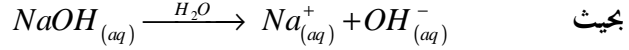


\*\* تعطى العلاقة بين التراكيز  $[OH^-]$  ،  $[H_3O^+]$  في  $(25^\circ C)$  كمايلي  $[OH^-] \times [H_3O^+] = 10^{-14}$  سنتطرق لها بالتفصيل لاحقا .

\*\* مثال :  $s_1$  ,  $s_2$  أساسان بحيث :

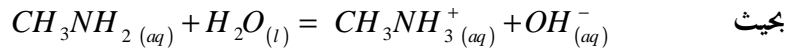
$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} : \text{من العلاقة} : [H_3O^+] = 10^{-12} \Leftrightarrow \{PH_1 = 12, C_1 = 10^{-2} mol.L^{-1}\} : NaOH : s_1 -$$

نجد :  $[OH^-] = 10^{-2} mol.L^{-1}$  ، نلاحظ أن  $[OH^-] = C_1$  ومنه الأساس  $NaOH$  أساس قوي .



$$: [OH^-] = 6,33 \times 10^{-4} \Leftrightarrow [H_3O^+] = 1,58 \times 10^{-11} \Leftrightarrow \{PH_2 = 10,8, C_2 = 10^{-2} mol.L^{-1}\} : CH_3NH_2 : s_2 -$$

نلاحظ أن  $[OH^-] < C_2$  ومنه الأساس  $CH_3NH_2$  أساس ضعيف .



### 3- تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن :

#### 1-3- مقارنة التقدم النهائي و التقدم الأعظمي : (عمل مخبري).

أ- التجربة (1) : في درجة حرارة اعتيادية نذيب  $0,1 mol$  من حمض الخل في لتر من الماء المقطر ، عند التوازن يعطي :  $PH = 2,9$

\* الكمية الابتدائية :  $n_o(CH_3COOH) = 0,1 mol$

\*\* جدول التقدم :

المعادلة الكيميائية	$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
الحالة الابتدائية	$n_o = 0,1$	زيادة	0	0
الحالة النهائية	$0,1 - x_{max}$	زيادة	$x_{max}$	$x_{max}$

- نظريا : عند توقف التفاعل يكون : (1) .....  $x_{max} = 0,1 mol$  وهو التقدم الأعظمي

$$\text{ومنه حسب جدول التقدم} : n_{H_3O^+} = x_{max} \Leftrightarrow [H_3O^+] = \frac{x_{max}}{V} = \frac{0,1}{1} \Leftrightarrow [H_3O^+] = 0,1 mol.L^{-1}$$

$$\text{- عمليا : لدينا } PH = 2,9 \text{ ومنه } [H_3O^+] = 10^{-2,9} \Leftrightarrow [H_3O^+] = 1,26 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$$

و لدينا حسب جدول التقدم :  $n_{H_3O^+} = [H_3O^+]V = x_f$   $x_f = 1,26 \times 10^{-3} mol$  وهو التقدم النهائي .

$$\text{لاحظ أن } x_{max} > x_f \text{ بالحساب نجد} : \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{1,26}{0,1} = 0,0126 < 1 \text{ ومنه} : \frac{x_f}{x_{max}} = 1,26 \% .$$

أ- التجربة (2) : نذيب  $240 ml$  من غاز  $HCl$  في  $1 L$  من الماء فنجد :  $PH = 2$  ، بحيث  $V_M = 24 l.mol^{-1}$

$$\text{* الكمية الابتدائية} : n_o(HCl) = \frac{V_g}{V_M} = \frac{0,24}{22,4} = 0,01 mol \Leftrightarrow n_o(HCl) = 0,01 mol$$

\*\* جدول التقدم :

المعادلة الكيميائية	$HCl_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$			
الحالة الابتدائية	$n_o = 0,01$	زيادة	0	0
الحالة النهائية	$0,01 - x_{max}$	زيادة	$x_{max}$	$x_{max}$

- نظريا : عند توقف التفاعل يكون : (1)' .....  $x_{max} = 0,01 mol$

$$\text{ومنه حسب جدول التقدم} : n_{H_3O^+} = x_{max} \Leftrightarrow [H_3O^+] = \frac{x_{max}}{V} = \frac{0,01}{1} \Leftrightarrow [H_3O^+] = 0,01 mol.L^{-1}$$

- عمليا : لدينا  $PH = 2$  ومنه  $[H_3O^+] = 10^{-2} mol.L^{-1} \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-2} mol.L^{-1}$

ولدينا حسب جدول التقدم :  $x_f = [H_3O^+]V = n_{H_3O^+} \Leftrightarrow x_f = 10^{-2} mol$

لاحظ أن  $x_{max} = x_f$  بالحساب نجد :  $\frac{x_f}{x_{max}} = \frac{0,01}{0,01} = 1$  ومنه :  $\frac{x_f}{x_{max}} = 100\%$

أ- معدل التقدم النهائي للفاعل : نسبة التقدم في أي لحظة تعرف كمايلي  $\tau(t) = \frac{x(t)}{x_{max}}$  ، والنسبة النهائية للتقدم  $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$

\*\* لما  $\tau = 1$   $\leftarrow \tau = 100\%$   $\leftarrow$  التحول تام .

\*\* لما  $\tau < 1$   $\leftarrow \tau < 100\%$   $\leftarrow$  التحول غير تام .

### 3-2- مفهوم حالة التوازن :

أ- تجربة (1) : نضع مقدار  $50 ml$  من محلول حمض الخل ( $PH = 2,9$ ) في كأس ثم نضيف له قطرتين من محلول حمض الخل المركز تركيزه  $C = 0,1 mol.L^{-1}$  فنلاحظ بعد التوازن أن مقياس  $PH$  متر يشير إلى القيمة  $PH = 2,7$  .



\*\* التفسير : تناقص  $PH$  المحلول ( $2,9 \leftarrow 2,7$ ) نتيجة زيادة التركيز  $[H_3O^+]$  فيه أي زيادة  $x_f$  فالتوازن يتزاح في الإتجاه المباشر (1).

ب- تجربة (2) : نعيد نفس التجربة بإضافة  $0,5 g$  من ايثانوات الصوديوم ( $CH_3COO^- + Na^+$ ) إلى الكأس السابق فيشير

$PH$  -متر للقيمة  $PH = 5$  .

\*\* التفسير : ترتفع قيمة  $PH$  المحلول ( $2,9 \leftarrow 5$ ) نتيجة نقصان التركيز  $[H_3O^+]$  أي تناقص  $x_f$  فالتفاعل في الإتجاه المعاكس (2).

\*\* هذا يعني أن التقدم النهائي للجملة يتعلق بالتراكيز الابتدائية .

### 3-3- كسر التفاعل :

ليكن التفاعل الذي يؤدي إلى توازن كيميائي :  $\alpha A_{(aq)} + \beta B_{(aq)} \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} \gamma C_{(aq)} + \lambda D_{(aq)}$

كسر التفاعل في أي لحظة يعرف كمايلي :  $Q_r(t) = \frac{[C]_t^\gamma \cdot [D]_t^\lambda}{[A]_t^\alpha \cdot [B]_t^\beta}$

\*\* ملاحظة : نلاحظ بأن  $Q_1 = \frac{1}{Q_2}$  بحيث  $Q_1$  : كسر التفاعل المباشر ،  $Q_2$  : كسر التفاعل العكسي .

\*\* أمثلة :

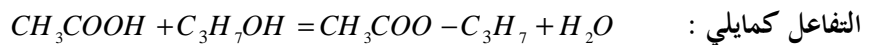
1- ليكن التفاعل :  $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$  يكون :  $Q_r(t) = \frac{[CH_3COO^-]_t \cdot [H_3O^+]_t}{[CH_3COOH]_t}$

نأخذ اصطلاحا :  $[H_2O] = 1$  في حالة الخاليل المائية .

2- ليكن التفاعل :  $PbI_2(s) = Pb^{2+}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)}$  يكون  $Q_r(t) = [Pb^{2+}]_t \cdot [I^-]_t^2$

نأخذ اصطلاحا :  $[A] = 1$  ، بحيث  $A_{(s)}$  : جسم صلب .

\*\* تمرين تدريبي : نسخن  $1 L$  من خليط مكون من حمض الخل  $CH_3COOH$  و كحول البروبانول  $C_3H_7OH$  ، بحيث يجري تطور



بمعايرة الحمض المتبقي في المزيج تحصلنا على النتائج التالية :

- في اللحظة  $t_1$  :  $n(CH_3COOH) = n(C_3H_7OH) = 0,42 mol$  ،  $n(CH_3COO - C_3H_7) = n(H_2O) = 0,58 mol$

- في اللحظة  $t_2$  :  $n(CH_3COOH) = n(C_3H_7OH) = 0,34 mol$  ،  $n(CH_3COO - C_3H_7) = n(H_2O) = 0,66 mol$

- أحسب الكسور  $Q_r(0)$  ،  $Q_r(t_1)$  ،  $Q_r(t_2)$  للتفاعل المذكور ، واستنتج جهة تطور التفاعل بين اللحظتين  $t_1$  و  $t_2$  .

**\*\* الحل :** حساب  $Q_r(t) = \frac{[CH_3COO - C_3H_7]_t [H_2O]_t}{[CH_3COOH]_t \cdot [C_3H_7OH]_t}$

لما  $t = 0$  :  $n_o(CH_3COO - C_3H_7) = n_o(H_2O) = 0$  ،  $n_o(CH_3COOH) = n_o(C_3H_7OH) = 1 \text{ mol}$   
 ومنه :  $Q_r(0) = 0$

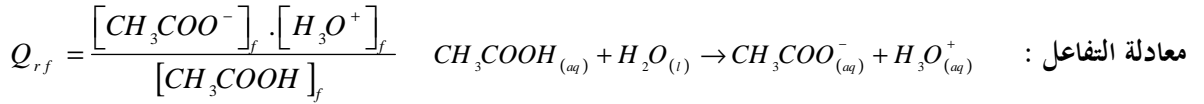
لما  $t = t_1$  :  $Q_r(t_1) = \frac{0,58}{0,42} \cdot \frac{0,58}{0,42}$  ومنه :  $Q_r(t_1) = 1,9$

لما  $t = t_2$  بنفس الطريقة نجد  $Q_r(t_2) > Q_r(t_1)$  فالتفاعل يجري في الجهة المباشرة بين الحظتين  $t_1$  و  $t_2$ .

### 3-4- ثابت التوازن الكيميائي K:

أ- كسر التفاعل في حالة التوازن : نحضر محلولين  $s_1, s_2$  لحمض الإيثانويك بحيث :

$\{PH = 3,56, C_2 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}\} : s_2 * \{PH = 3,4, C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}\} : s_1 *$



\*\* حساب تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة :  $CH_3COOH_{(aq)}$  ،  $CH_3COO^-_{(aq)}$  ،  $H_2O_{(l)}$  ،  $H_3O^+_{(aq)}$  ،  $OH^-_{(aq)}$  (بقلة)  
 حسب مبدأ الحفظ الشحنة :

$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = 10^{-PH} \dots\dots\dots (1) \Leftrightarrow [H_3O^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-]$  (مهملة)

حسب مبدأ الحفظ المادة :

$[CH_3COOH] = C - [CH_3COO^-] \Leftrightarrow [CH_3COOH]_o = C = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$

$[CH_3COOH] = C - 10^{-PH} \dots\dots\dots (2)$  من العلاقة (1) نجد

يصبح كسر التفاعل  $Q_{rf} = \frac{(10^{-PH})^2}{(C_1 - 10^{-PH})}$

تطبيق عددي نجد :

الغلول  $s_1$  :  $[CH_3COOH] = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ،  $[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = 3,98 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

ومن كسر التفاعل  $Q_{rf_1} = 1,65 \times 10^{-5}$

الغلول  $s_2$  :  $[CH_3COOH] = 4,72 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ،  $[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = 2,75 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

ومن كسر التفاعل  $Q_{rf_2} = 1,65 \times 10^{-5}$

\*\* نلاحظ أن كسر التفاعل النهائي يكون نفسه بالنسبة للجملتين المتوازيتين و هو لا يتعلق بالتراكيز الابتدائية للمحلولين .

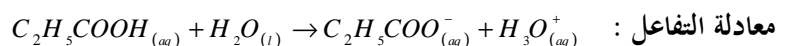
ب- مفهوم ثابت التوازن K : ثابت التوازن رمزه K قيمته تساوي  $Q_{rf}$  و يكتب كمايلي :  $K = Q_{r,f} = \frac{[C]_f^\gamma \cdot [D]_f^\lambda}{[A]_f^\alpha \cdot [B]_f^\beta}$

ج- تأثير الحالة الابتدائية لحملة كيميائية على حالة التوازن :

\*\* تجربة : نقيس الناقلية النوعية لمحلولين لحمض البروبانويك :  $C_2H_5COOH$

$\{\sigma_2 = 43 \times 10^{-4} \text{ sm}^{-1}, C_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}\} : s_2 * \{\sigma_1 = 1,43 \times 10^{-4} \text{ sm}^{-1}, C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}\} : s_1 *$

بحيث الناقلية النوعية الشاردية للشوارد المتواجدة :  $\lambda_{C_2H_5COO^-} = 3,58 \text{ ms m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ،  $\lambda_{H_3O^+} = 35 \text{ ms m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$



\*\* الأفراد الكيميائية المتواجدة هي :  $C_2H_5COOH_{(aq)}$  ،  $C_2H_5COO^-_{(aq)}$  ،  $H_2O_{(l)}$  ،  $H_3O^+_{(aq)}$  ،  $OH^-_{(aq)}$  (بقلة) .

\*\* حساب تراكيز الأفراد : لدينا :  $\sigma = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] + \lambda_{C_2H_5COO^-} [C_2H_5COO^-]$

حسب مبدأ الحفظ الشحنة :  $[H_3O^+] = [CH_3COO^-]$   $\Leftrightarrow \sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_2H_5COO^-}) [H_3O^+]$

$$[H_3O^+] = \frac{\sigma}{(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_2H_5COO^-})} \quad \Leftarrow$$

و حسب مبدأ الحفظ المادة :  $[C_2H_5COOH]_f = C - [H_3O^+]_f \Leftrightarrow [C_2H_5COOH]_f = C - [C_2H_5COO^-]_f$

\*\* النسبة النهائية لتقدم التفاعل :  $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} \Leftrightarrow \tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C}$

\*\* تطبيق عددي :

- اخلول  $s_1$  :  $[H_3O^+] = [C_2H_5COO^-] = 3,71 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$  ،  $[C_2H_5COOH]_f = 9,63 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$  ،  $\tau_f = 3,7 \%$

- اخلول  $s_1$  :  $[H_3O^+] = [C_2H_5COO^-] = 1,11 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$  ،  $[C_2H_5COOH]_f = 8,89 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$  ،  $\tau_f = 11 \%$

\*\* ومنه النسبة النهائية لتقدم التفاعل تتعلق بالحالة الابتدائية للجملة .

#### د- النسبة النهائية لتقدم التفاعل و ثابت التوازن :

نحضر محلولين لهما نفس التركيز  $C = 10^{-2} mol.L^{-1}$

\*\* الخلول  $s_1$  : حمض الخل  $(CH_3COOH)$  :  $\{PH = 3,4 , K_1 = 1,6 \times 10^{-5} mol.L^{-1}\}$

\*\* الخلول  $s_2$  : حمض الميثانويك  $(HCOOH)$  :  $\{PH = 2,9 , K_2 = 1,6 \times 10^{-4} mol.L^{-1}\}$

معادلتنا التفاعل :  $HCOOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow HCOO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$  ،  $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

نسبة التقدم النهائي :  $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} \Leftrightarrow \tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C}$  ومنه :

$$* \tau_f = \frac{3,98 \times 10^{-4}}{10^{-2}} = 0,04 \Rightarrow \tau_f = 4 \%$$

$$* \tau_f = \frac{1,26 \times 10^{-3}}{10^{-2}} = 0,126 \Rightarrow \tau_f = 12,6 \%$$

\*\* نلاحظ أن :  $\tau_1 \neq \tau_2$  لأن  $K_1 \neq K_2$  رغم أن  $C_1 = C_2$

\*\* يتعلق معدل التقدم النهائي للتفاعل الكيميائي بثابت التوازن في التفاعل :  $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$  بحيث :

$$\left\{ [AH] = C - [H_3O^+] = C - C \cdot \tau = C(1 - \tau) ; [H_3O^+] = \tau \cdot C \Leftrightarrow \tau = \frac{[H_3O^+]_f}{C} \right\} \text{ ولدينا } K = \frac{[A^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$$

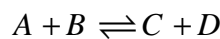
$$K = \frac{\tau^2}{(1 - \tau)} C \quad \text{ومننه} \quad K = \frac{(\tau \cdot C)^2}{C(1 - \tau)} \Leftrightarrow$$

ه- حالة التوازن الديناميكي لجملة كيميائية : ( التفسير الجهري )

حتى يحدث تفاعل كيميائي بين متفاعلين  $A$  و  $B$  في درجة حرارة معينة فإنه لابد أن يحدث تصادم فعال بين الجزيئات يؤدي إلى تكسر

روابط وتشكيل أخرى ، لنحصل على أجسام أخرى (نواتج)  $C$  و  $D$  .

\*\* تبلغ الجملة توازنها الديناميكي عندما يصبح سرعة اختفاء المتفاعلات مساوية تماما لسرعة ظهور النواتج :



## 4- التحولات حمض - أساس :

### 4-1- الخاليل المائية :

أ- التفكك الذاتي للماء : الماء المقطر يتفكك ذاتيا حسب المعادلة :  $2H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

بحيث تكون تراكيز شوارد في درجة الحرارة  $25^\circ C$  :  $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} mol.L^{-1}$

ب- الجداء الشاردي للماء  $Ke$  : هو ثابت التوازن للمعادلة السابقة ، بحيث  $Ke = [H_3O^+] \times [OH^-]$

من أجل  $25^\circ C$  يكون  $Ke = 10^{-14}$  ، نعرف  $pKe$  كمايلي  $pKe = -\log Ke$  ،  $pKe = 14$  .  
يزداد بارتفاع درجة الحرارة و يقل بانخفاضها .

ج- سلم الـ  $PH$  : عند  $25^\circ C$  المحلول المائي يكون :

\*\* معتدلا لما :  $PH = 7 \leftarrow [H_3O^+] = [OH^-]$  . \*\* حمضيا لما :  $PH < 7 \leftarrow [H_3O^+] > [OH^-]$  .

\*\* أساسيا لما :  $PH > 7 \leftarrow [H_3O^+] < [OH^-]$  .

### 4-2- ثابت الحموضة $Ka, PKa$ للشائية حمض - أساس :

أ- ثابت الحموضة  $Ka$  للشائية حمض - أساس : معادلة تفاعل الحمض  $AH$  مع الماء  $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$

إن ثابت التوازن لمعادلة تفاعل حمض تدعى بثابت الحموضة للشائية  $(AH / A^-)$  :  $Ka = K = \frac{[A^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$

بحيث :  $PKa = -\log Ka$  و  $Ka = 10^{-PKa}$  .

\*\* كلما كان  $Ka$  أكبر كان  $pKa$  أصغر  $\leftarrow$  الحمض أقوى و الأساس أضعف و العكس .

ب- العلاقة بين  $PH$  و  $PKa$  : في المعادلة  $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$  يكون  $Ka = \frac{[A^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$

بادخال اللوغاريتم تصبح :  $\log Ka = \log [H_3O^+]_f + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$  ومنه  $PKa = PH - \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$

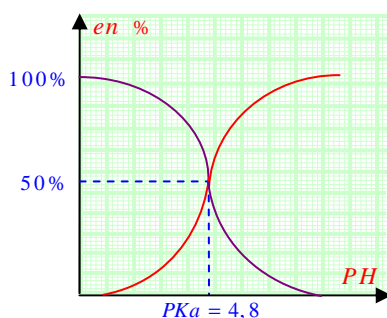
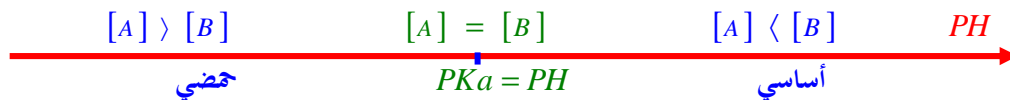
بصفة عامة : تكون العلاقة بين  $PH$  و  $PKa$  :  $PH = PKa + \log \frac{[f]}{[c]}$

ج- مجالات تغلب الصفة الحمضية و الأساسية للشائية  $(AH / A^-)$  : من العلاقة :  $PH = PKa + \log \frac{[f]}{[c]}$

\*\* الحالة (1) :  $PH = PKa$   $\leftarrow \frac{[f]}{[c]} = 1$   $\leftarrow$  لا توجد صفة غالبية .

\*\* الحالة (2) :  $PH > PKa$   $\leftarrow \log \frac{[f]}{[c]} > 0$   $\leftarrow \frac{[f]}{[c]} > 1$   $\leftarrow$  الصفة الغالبة هي الأساسية .

\*\* الحالة (3) :  $PH < PKa$   $\leftarrow \log \frac{[f]}{[c]} < 0$   $\leftarrow \frac{[f]}{[c]} < 1$   $\leftarrow$  الصفة الغالبة هي الحمضية .



\*\* مخطط توزيع الصفة الغالبة :

في مثال حمض الميثانويك عند تقاطع المنحنيين

يكون :  $HCOOH \% = HCOO^- \%$

نجد أن :  $PH = PKa = 4,8$

## د- تطبيق على الكاشف الملون :

الكواشف الملونة هي أنواع كيميائية معقدة التركيب غالبا ما تكون أحماضا ضعيفة نرزم لها مثلا :  $HInd$  عند وضعها في المحلول



$$PH = PKai + \log \frac{[Ind^-]}{[HInd]} \quad \text{فيكون : } Kai = \frac{[Ind^-] \cdot [H_3O^+]}{[HInd]} \quad \text{ومنه}$$

\*\* يأخذ الكاشف لون الحمض (لون  $HInd$ ) إذا كان :  $PH < PKai - 1$

\*\* يأخذ الكاشف لون الأساس (لون  $Ind^-$ ) إذا كان :  $PH > PKai + 1$

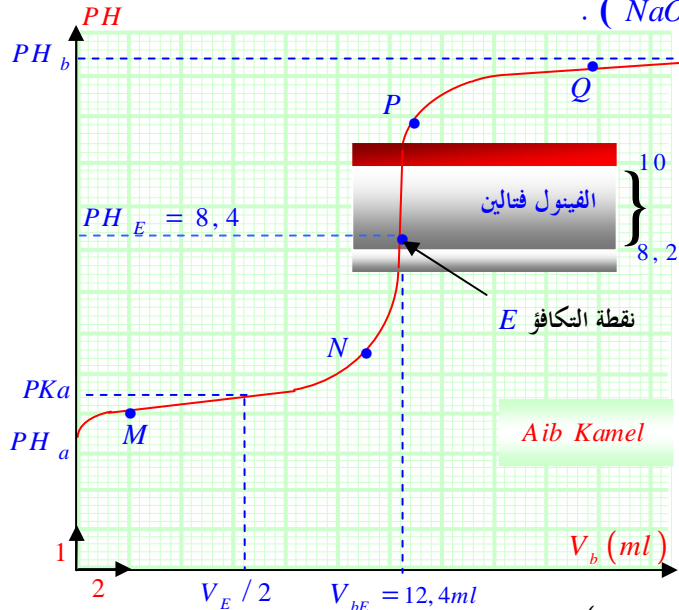


و هذه بعض الأمثلة :

الكاشف	$Kai$	$PKai$	مجال تحول الـ $PH$	الوسط الحمضي	الوسط المعتدل	الوسط الأساسي
الميلانيتين	$1,8 \times 10^{-4}$	.3,74	.3,1 - 4,4	وردي	برتقالي	أصفر
أحمر الميثيل	$10^{-5}$	.5	.4,2 - 6,2	أحمر	برتقالي	أصفر
عباد الشمس			.5 - 8	أحمر	بنفسجي	أزرق
أزرق البروموتيمول	$1,6 \times 10^{-7}$	.6,8	.6,2 - 7,6	أصفر	أخضر	أزرق
الفينول فتالين	$.2 \times 10^{-10}$	.9,7	.8,2 - 10	عديم اللون	عديم اللون	أحمر قرميدي

## 3-4- المعايرة $PH$ مترية : (عمل مخبري)

أ- معايرة حمض ضعيف بواسطة أساس قوي : ( $NaOH$  مع  $HCOOH$ ) .



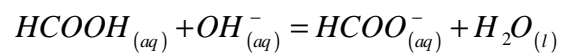
نضع في بيشر محلول حمض الميثانويك

$$\{V_a = 20ml, C_a\} : HCOOH$$

و نسكب عليه تدريجيا حجم  $V_b$  من محلول أساس

$$\{V_b, C_b = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}\} : NaOH$$

ونرسم المنحنى  $PH = f(V_b)$  فنجد :



عند التكافؤ (أي  $V_b = V_{bE}$ ) يكون :

$$C_a \times V_a = C_b \times V_{bE} \quad \Leftrightarrow \quad n_{(HCOOH)} = n_{(OH^-)}$$

$$\text{ومنه : } C_a = \frac{C_b \times V_{bE}}{V_a}$$

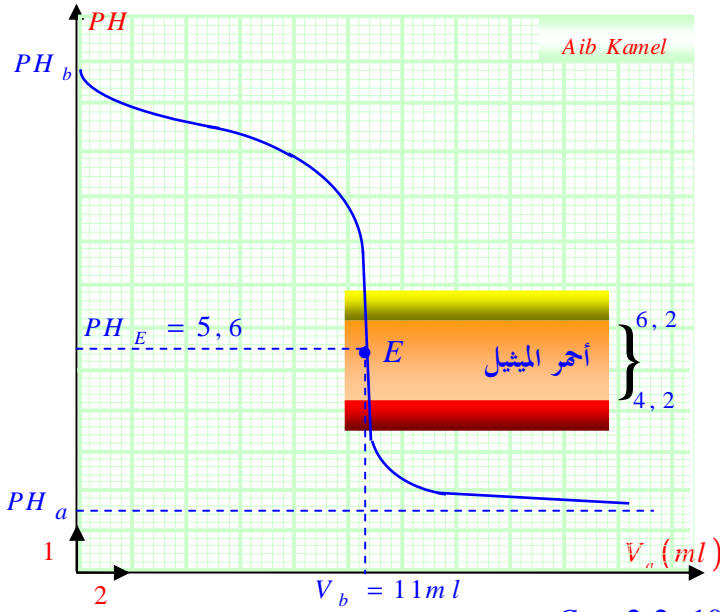
من خلال البيان احداثيات نقطة التكافؤ  $E (PH_E = 8.4 ; V_{bE} = 12.4ml)$

$$\text{نجد أن } C_a = \frac{0,2 \times 12,4}{20} \text{ ومنه } C_a = 12,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

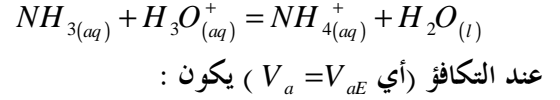
\*\* لما  $V = V_E / 2$   $PH = PKa$  ومنه بيانيا نجد ان  $PKa(HCOOH / HCOO^-) = 4,8$



ب- معايرة أساس ضعيف بواسطة حمض قوي : (  $NH_3$  مع  $HCl$  ) .



نضع في بيشر محلول أساسي  $NH_3$  {  $V_b = 20ml$  ,  $C_b$  } و نسكب عليه تدريجيا حجم  $V_a$  من محلول حمضي  $HCl$  : {  $V_a$  ,  $C_a = 4 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$  } ونرسم المنحنى  $PH = f(V_a)$  فنجد :



$$C_a \times V_{aE} = C_b \times V_b \leftarrow n_{(NH_3)} = n_{(HCl)}$$

$$C_b = \frac{C_a \times V_{aE}}{V_b} \quad \text{ومنه :}$$

من خلال البيان احداثيات نقطة التكافؤ

$$E (PH_E = 5,6 ; V_{aE} = 11 ml)$$

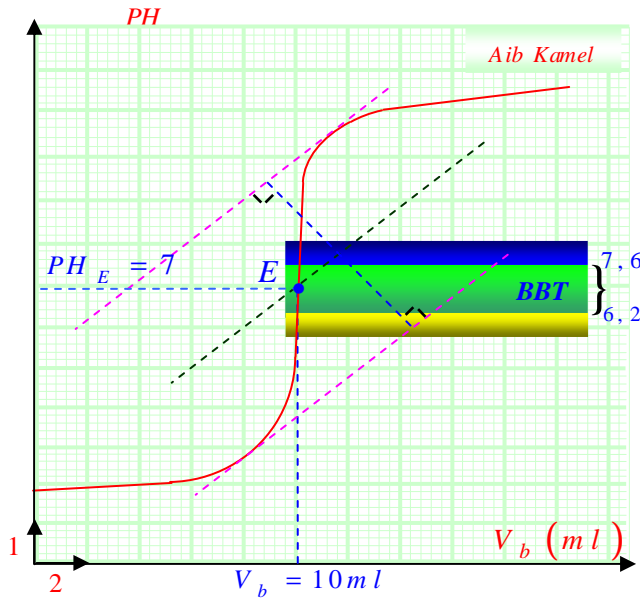
$$C_b = 2,2 \times 10^{-2} mol.L^{-1} \quad \text{ومنه} \quad C_a = \frac{0,04 \times 11}{20}$$

نجد أن

\*\* عموما البيان يصف تفاعل معايرة أساس ضعيف بحمض قوي (دراسة مراحل تطور البيان) .

ج- كيفية تعيين نقطة التكافؤ على منحنى المعايرة :

\*\* طريقة المماسين المتوازيين :



البيان المقابل يعبر عن تفاعل معايرة حمض قوي  $HCl$  : {  $V_a = 10 ml$  ,  $C_a$  } بأساس قوي  $NaOH$  : {  $V_b$  ,  $C_b = 0,1 mol.L^{-1}$  }

فيكون عند التكافؤ :  $C_a \times V_a = C_b \times V_{bE}$

$$C_a = \frac{C_b \times V_{bE}}{V_a} \quad \text{ومنه :}$$

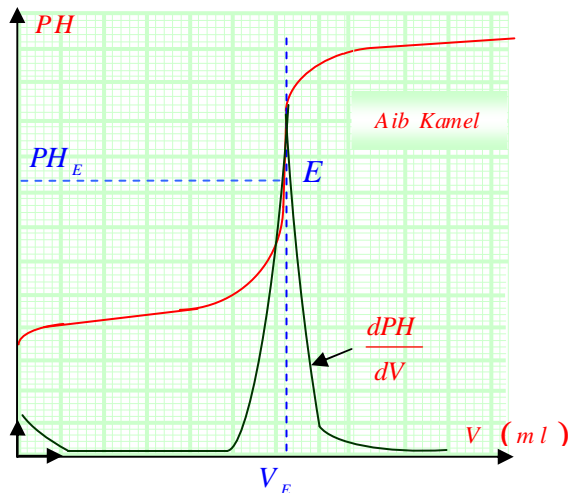
من خلال البيان احداثيات نقطة التكافؤ

$$E (PH_E = 7 ; V_{bE} = 10ml)$$

$$C_a = 0,1 mol.L^{-1} \quad \text{ومنه} \quad C_b = \frac{0,1 \times 10}{10}$$

لإيجاد نقطة التكافؤ نرسم المستقيم الذي يوازي مماسي المنحنى في جهتين مختلفتين بحيث يكون متناظرا بالنسبة لها فتكون نقطة التكافؤ هي نقطة تقاطعه مع المنحنى (كما في الشكل) .

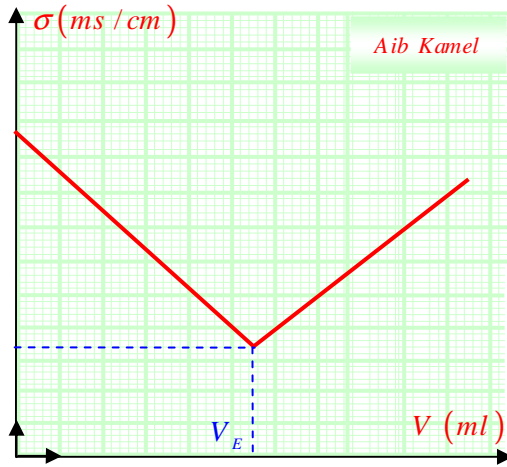
\*\* الطريقة اللونية : عند بداية المعايرة نضيف بضع قطرات من كاشف ملون إلى المحلول المعيار نحصل على التكافؤ عندما يغير الكاشف لونه بحيث نختار الكاشف الذي مجال تغير لونه يحتوي على نقطة التكافؤ ( E ) .





## \*\* المعايرة عن طريق قياس الناقلية :

يمكن استعمال جهاز قياس الناقلية النوعية  $\sigma$  في عملية المعايرة من أجل الحجم المسكوب ، بعد رسم المنحنى  $\sigma = f(V)$  نستنتج  $V_E$  كما في الشكل :



## 5- تطبيقات :

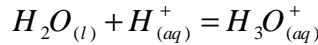
### 1- التمرين الأول :

- حمض الميثانويك، المعروف عادة باسم حمض النمل، هو سائل شفاف له رائحة الخل هذا الحمض يفرزه النمل.
- نقيس الـ  $pH$  لـ  $10\text{mL}$  من محلول حمض النمل، ذي التركيز  $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ، فيشير مقياس الـ  $pH$  إلى القيمة 2,9 .
- 1- أكتب معادلة التفاعل حمض-أساس بين الحمض و الماء.
  - 2- عين كمية المادة الابتدائية لحمض النمل و أنجز جدول التقدم للجملة الكيميائية.
  - 3- عين التركيز المولي النهائي للمحلول بشوا رد الهيدرونيوم (الأكسونيوم).
  - 4- عين التقدم النهائي للتفاعل و استنتج نسبة تقدمه النهائي . تعطى الثنائية حمض/أساس :  $\text{HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^-$

### \*\* حل التمرين الثاني :

1- الثنائيتان المشاركتان في التفاعل هما:  $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$  ،  $\text{HCOOH}_{(aq)} / \text{HCOO}^-_{(aq)}$

المعادلتان النصفيتان الموافقتان لهما:  $\text{HCOOH}_{(aq)} = \text{HCOO}^-_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)}$



معادلة التفاعل هي:  $\text{HCOOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{HCOO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

2. كمية المادة الابتدائية لحمض النمل:  $n(\text{HCOOH}) = CV = 1,0 \times 10^{-2} \times 10,0 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$   $\Leftarrow n(\text{HCOOH}) = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$
- \*\* جدول التقدم للجملة الكيميائية:

معادلة التفاعل	التقدم	$\text{HCOOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{HCOO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$			
الحالة الابتدائية	0	$1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$	بالزيادة	0	0
الحالة الإنتقالية	$x$	$1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} - x$	بالزيادة	$x$	$x$
الحالة النهائية	$x_f$	$1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} - x_f$	بالزيادة	$x_f$	$x_f$

ينتهي التفاعل عندما يكون:  $x_f = x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

3- التقدم النهائي للتحويل:  $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{PH}} = 10^{-2,9} \Leftarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$

4- التقدم النهائي:  $x_f = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 1,3 \times 10^{-3} \times 10,0 \times 10^{-3} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol}$   $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

هذه الكمية هي أصغر من التقدم الأعظمي للتفاعل ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ).

التحول المدروس هو إذن محدود. و منه نسبة التقدم النهائي هي إذن:  $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{1,3 \times 10^{-5}}{1,0 \times 10^{-4}} \Leftarrow \tau = 0,13$

و هذا يعني أن 13 % من حمض النمل تفاعلت مع الماء.

## 2- التمرين الثاني :

تدافع النمل عن نفسها بواسطة فكها و بقذفها لحمض النمل . تثبت عدوها بواسطة فكها ثم تحرقه بالحمض ويمكنها أن تقذف بحمضها إلى أكثر من 30cm .

نود دراسة بعض خواص الخلول المائي لحمض النمل أو حمض الميثانويك ذي الصيغة  $HCOOH$  .

1- نضع حجما  $V_0 = 2mL$  من حمض النمل ذي التركيز  $C_0$  في حوجلة حجمها  $V = 100mL$  ثم نملئها بالماء النقي حتى خط المعياري و نحركها لنحصل على محلول متجانس  $S_A$  ذي تركيز  $C_A$  و ناقليته النوعية  $\sigma = 0.25 S/m$  . يعطى :

$$(\lambda_{H_3O^+} = 35 \times 10^{-3} S.m^2/mol, \lambda_{HCOO^-} = 5.46 \times 10^{-3} S.m^2/mol)$$

1-1- أكتب معادلة تحول حمض النمل بوجود الماء .

1-2- حدد العلاقة بين التركيزين  $C_0$  و  $C_A$  .

1-3- أحسب قيمة  $pH$  الخلول  $S_A$  .

1-4- أوجد نسبة التقدم النهائي بدلالة تركيز شوارد الهيدرونيوم عند التوازن و التركيز  $C_0$  .

2- نعاير حجما  $V_A = 20cm^3$  من محلول  $S_A$  بواسطة محلول ماءات الصوديوم تركيزه  $C_B = 0.1mol/L$  يعطى المنحني تغيرات

$pH$  بدلالة الحجم  $V_b$  محلول ماءات الصوديوم المضاف .

1-2- أرسم التركيب التجريبي الذي يمكن من إنجاز هذه المعايرة .

2-2- أكتب معادلة التفاعل الحاصل .

2-3- حدد بيانيا نقطة التكافؤ ثم استنتج قيمة التركيزين  $C_0$  و  $C_A$  .

2-4- باستعمال الجدول أسفله ( الملحق ) حدد الكاشف المناسب لتحديد نقطة التعديل .

2-5- أوجد ثابت التوازن لهذا التفاعل . ماذا تستنتج ؟ فيما يخص تفاعل المعايرة .

3- قارن قوة حمض النمل بالأحماض الموجودة في الجدول أسفله ( الملحق ) علل إجابتك .

المعطيات :

$PKa$	الصيغة	الحمض	منطقة الإنعطاف	الكاشف الملون
3,8	$HCOOH$	النمل (الميثانويك)	4,4-3,1	الهييلانتين
4,8	$CH_3COOH$	الخل (الإيثانويك)	7,6-6	
3,3	$HNO_2$	النترو	8,8-7,2	احمر الكريزول
4,2	$C_6H_5-COOH$	البترويك	10-8	الفينولفتالين

## \*\* حل التمرين الثاني :

1-1- معادلة التفاعل :  $HCOOH + H_2O = HCOO^- + H_3O^+$

1-2- العلاقة بين  $C_0$  و  $C_A$  :

$$\frac{C_0}{C_A} = 50 \quad \leftarrow C_0 V_0 = C_A V \Rightarrow \frac{C_0}{C_A} = \frac{V}{V_0} = \frac{100}{2}$$

1-3- حساب قيمة  $pH$  الخلول  $S_A$  :

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+]_f + \lambda_{HCOO^-} [HCOO^-]_f \rightarrow (2) \quad , \quad pH = -\log [H_3O^+]_f \rightarrow (1) \quad \text{لدينا :}$$

و حسب قانون الحفظ الشوارد لدينا :  $[H_3O^+]_f \approx [HCOO^-]_f$  ( نهمل تركيز شوارد  $HO^-$  ) .

و بالتعويض في العلاقة (2) :  $\sigma = [H_3O^+]_f (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{HCOO^-})$

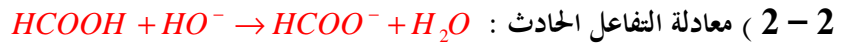
$$[H_3O^+]_f = \frac{\sigma}{(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{HCOO^-})} = \frac{0.25}{(35 + 5.46) \times 10^{-3}} = 6.18 \text{ mol} / \text{m}^3 = 6.18 \times 10^{-3} \text{ mol} / \text{L}$$

و من العلاقة (1) نجد :  $pH = -\log(6.18 \times 10^{-3}) \approx 2.2$

(4-1) نسبة التقدم النهائي :

$$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f \times 50}{C_0} \quad \text{فإن} \quad C_A = \frac{C_0}{50} \quad \text{و حيث أن} \quad \tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} \Rightarrow \frac{[H_3O^+]_f \times V}{C_A \cdot V} = \frac{[H_3O^+]_f}{C_A}$$

(1-2) رسم التركيب التجريبي : الأجهزة المستعملة : مخلوط مغناطيسي ، سحاحة مدرجة ، كأس بيشر ، مقياس PH - متر بالإضافة إلى محلولي الصود و حمض الميثانويك .



(3-2) تحديد نقطة التكافؤ : بيانيا :  $E(V_{bE} = 20 \text{ mL}, pH_E = 8.2)$  ( باستعمال طريق المسات ) .

$$* \text{ عند التكافؤ : } C_0 = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mol} / \text{L} \quad \text{و منه} \quad C_A V_A = C_B \cdot V_{bE} \Rightarrow C_A = \frac{C_B \cdot V_{bE}}{V_A} = \frac{0.1 \times 20}{20} = 0.1 \text{ mol} / \text{L}$$

(4-2) الكاشف المناسب هو : الفينو لفتالين لأن  $pH$  نقطة التكافؤ تنتمي لجال تحول هذا الكاشف .

$$(5-2) \text{ حساب ثابت التوازن لتفاعل المعايرة : لدينا : } K = \frac{[HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f \times [HO^-]_f}$$

$$\text{بالضرب في النسبة} \quad K = \frac{[HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f \times [HO^-]_f} \times \frac{[H_3O^+]_f}{[H_3O^+]_f} \Rightarrow K = \frac{K_a}{K_e} \quad \text{نجد} \quad \frac{[H_3O^+]_f}{[H_3O^+]_f}$$

$$\text{حيث : } K_a = 10^{-pKa} \quad \text{و} \quad pKa = 3.8 \quad \text{( من البيان و عند نقطة نصف التكافؤ ) و منه : } K = \frac{10^{-3.8}}{10^{-14}} = 10^{+10.2}$$

و منه نستنتج أن تفاعل المعايرة تفاعل تام لأن :  $K > 10^4$  .

5- مقارنة قيم  $pKa$  نلاحظ أن : حمض الميثانويك أقوى من حمض الإيثانويك و حمض البترويك و هو أقل قوة من حمض النترو لأنه كلما كانت الـ  $pKa$  صغير كلما كان الحمض أقوى .

### 3- التمرين الثالث :

نحقق خليطا متساوي المولات يحتوي على  $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  من كل من المحاليل التالية: حمض الإيثانويك، حمض الميثانويك، إيثانوات الصوديوم و ميثانوات الصوديوم من أجل الحصول على محلول حجمه  $V = 100 \text{ mL}$  .

- 1- أكتب المعادلتين النصفيتين البروتونيتين الموافقتين للتنايتين حمض/أساس التين يشارك فيهما حمض الميثانويك و حمض الإيثانويك .
- 2- أكتب معادلة التفاعل بين حمض الميثانويك و شوارد الإيثانوات .
- 3- أحسب ثابت التوازن الموافق لمعادلة هذا التفاعل .
- 4- أحسب كسر التفاعل  $Q_{r,i}$  في الحالة الابتدائية .
- 5- هل الجملة تتطور في اتجاه تشكل حمض الإيثانويك أم في اتجاه تفككه؟

$$\text{يعطى : } pKa_1(HCOOH / HCOO^-) = 3,8 \quad , \quad pKa_2(CH_3COOH / CH_3COO^-) = 4,7$$

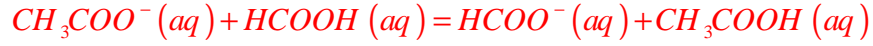
**\*\* حل التمرين الثالث :**

1- الشائيتان المشاركتان في التفاعل هما:  $HCOOH / HCOO^-$  ;  $CH_3COOH / CH_3COO^-$

المعادلتان النصفيتان الموافقتان لهما:  $CH_3COOH (aq) = CH_3COO^- (aq) + H^+ (aq)$

$HCOOH (aq) = HCOO^- (aq) + H^+ (aq)$

2- نحصل على معادلة التفاعل بين حمض الميثانويك شوارد الإيثانوات انطلاقاً من المعادلتين النصفيتين البروتونيتين:



3- ثابت التوازن:  $K = \frac{K_{a1}(HCOOH / HCOO^-)}{K_{a2}(CH_3COOH / CH_3COO^-)} = \frac{10^{-pka_1}}{10^{-pka_2}}$  ←  $K = \frac{10^{-3,8}}{10^{-4,7}} = 7,9$

4- كسر التفاعل:  $Q_{r,i} = \frac{[HCOO^-]_i \cdot [CH_3COOH]_i}{[CH_3COO^-]_i \cdot [HCOOH]_i}$  ←  $Q_{r,i} = \frac{\left(\frac{2,0 \times 10^{-2}}{V}\right) \cdot \left(\frac{2,0 \times 10^{-2}}{V}\right)}{\left(\frac{2,0 \times 10^{-2}}{V}\right) \cdot \left(\frac{2,0 \times 10^{-2}}{V}\right)} = 1$

5-  $Q_{r,i} < K$ : ينتهي كسر التفاعل نحو ثابت التوازن ويزداد إلى أن يبلغ قيمة  $K$ .

تتطور الجملة في الاتجاه المباشر، إذن يتشكل حمض الإيثانويك