

◀ كترميز فقط : (نهائي = عند التوازن) ($\epsilon q = f$)

◀ الحمض : هو كل فرد كيميائي قادر على فقدان بروتون هيدروجيني H^+ خلال تحول كيميائي (الأساس: القدرة على الإكتساب)

◀ الحمض أو الأساس القوي : هو الذي يكون تفككه كلي في الماء (الحمض أو الأساس الضعيف : يكون تفككه جزئي في الماء)

① من أجل المحاليل الممددة التي تتميز بـ : $[H_3O^+] \leq 0,05 \text{ mol / l}$ لدينا :

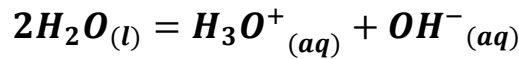
$$pH = -\log [H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

- حيث أن p رمز رياضي يوافق القيمة ($-\log$) ، واللوغاريتم العشري \log هي الدالة العكسية لأس 10 أي :

$$\log 10^x = x \quad \text{و} \quad 10^{\log x} = x$$

- إذن توجد علاقة عكسية بين الـ pH وتركيز شاردة الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ ، كلما زادت الـ pH تنقص $[H_3O^+]$

② يتفكك الماء ذاتيا وفق المعادلة التالية :



عند حساب ثابت التوازن لهذه المعادلة نجد : $K = K_e = [OH^-]_f \times [H_3O^+]_f$
نسميه الجداء الشاردي للماء ويُعطى بقيمة ثابتة عند 25° : $K_e = 10^{-14}$ أي : $pKe = 14$

حيث : $K_e = 10^{-pKe}$ و $pKe = -\log Ke$

③ علاقة التقدم النهائي τ_f :

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

عند تفاعل أساس تركيزه C مع الماء

عند تفاعل حمض تركيزه C مع الماء

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[OH^-]_f V}{CV} = \frac{[OH^-]_f}{C} = \frac{10^{pH-14}}{C}$$

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]_f V}{CV} = \frac{[H_3O^+]_f}{C} = \frac{10^{-pH}}{C}$$

- عند درجة حرارة 25°

- إذا كان $\tau_f = 1$ ← الحمض أو الأساس قوي والتفاعل تام
- إذا كان $\tau_f \neq 1$ ← الحمض أو الأساس ضعيف والتفاعل غير تام (محدود)
- إذا مددنا أساسا أو حمض ضعيف تزداد نسبة التقدم النهائي τ_f (إذن τ_f تتناسب عكسا مع التركيز الابتدائي)

- في حالة حمض قوي تركيزه C : $[H_3O^+]_f = C$ $\Leftrightarrow \frac{[H_3O^+]_f}{C} = 1$ $\Leftrightarrow \tau_f = 1$
- في حالة أساس قوي تركيزه C : $[OH^-]_f = C$ $\Leftrightarrow \frac{[OH^-]_f}{C} = 1$ $\Leftrightarrow \tau_f = 1$

④ ثابت التوازن K هو الحالة النهائية لكسر التفاعل Q_r , وحسب المعادلة : $aA + bB = cC + dD$

<ul style="list-style-type: none"> • التفاعل تام ← $K > 10^4$ • التفاعل تام ← $K < 10^4$ 	$K = Q_{rf} = Q_{r(\acute{e}q)} = \frac{[C]_{\acute{e}q}^c \cdot [D]_{\acute{e}q}^d}{[A]_{\acute{e}q}^a \cdot [B]_{\acute{e}q}^b}$ <p>لا يتعلق ثابت التوازن بالتركيز الابتدائية بل بدرجة الحرارة فقط</p>
--	--

⑤ ثابت الحموضة Ka :

$Ka = 10^{-pKa}$ $pKa = -\log Ka$	$Ka = \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q} \cdot [الأساس]_{\acute{e}q}}{[الحمض]_{\acute{e}q}}$
-----------------------------------	---

⑥ علاقة أندرسون : هي العلاقة التي تربط بين pH و pKa

- ننتقل من علاقة ثابت الحموضة Ka , وندخل اللوغالايمت العشري للطرفين وبالتبسيط نجد :

$$pH = pKa + \log \frac{[الأساس]_{\acute{e}q}}{[الحمض]_{\acute{e}q}}$$

⑦ المقارنة بين حمضين ضعيفين (أو أساسين) من حيث القوة :

يكون الأساس الضعيف أقوى من أساس ضعيف آخر كلما:		يكون الحمض الضعيف أقوى من حمض ضعيف آخر كلما:	
<ul style="list-style-type: none"> • كان الـ pH أكبر • كان $[H_3O^+]$ أقل • كان $[OH^-]$ أكبر • كان τ_f أكبر • • نقارن بينهما بصفة عامة 	<ul style="list-style-type: none"> • كان الـ pH أكبر • كان $[H_3O^+]$ أكبر • كان τ_f أكبر • • كان Ka أكبر • كان pKa أقل 	<ul style="list-style-type: none"> • كان الـ pH أقل • كان $[H_3O^+]$ أكبر • كان τ_f أكبر • • كان Ka أكبر • كان pKa أقل 	<ul style="list-style-type: none"> • كان الـ pH أقل • كان $[H_3O^+]$ أكبر • كان τ_f أكبر • • كان Ka أكبر • كان pKa أقل

⑧ مجال تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية : في الأحماض الضعيفة لكي يتغلب حمض على أساسه المرافق أو العكس , أو

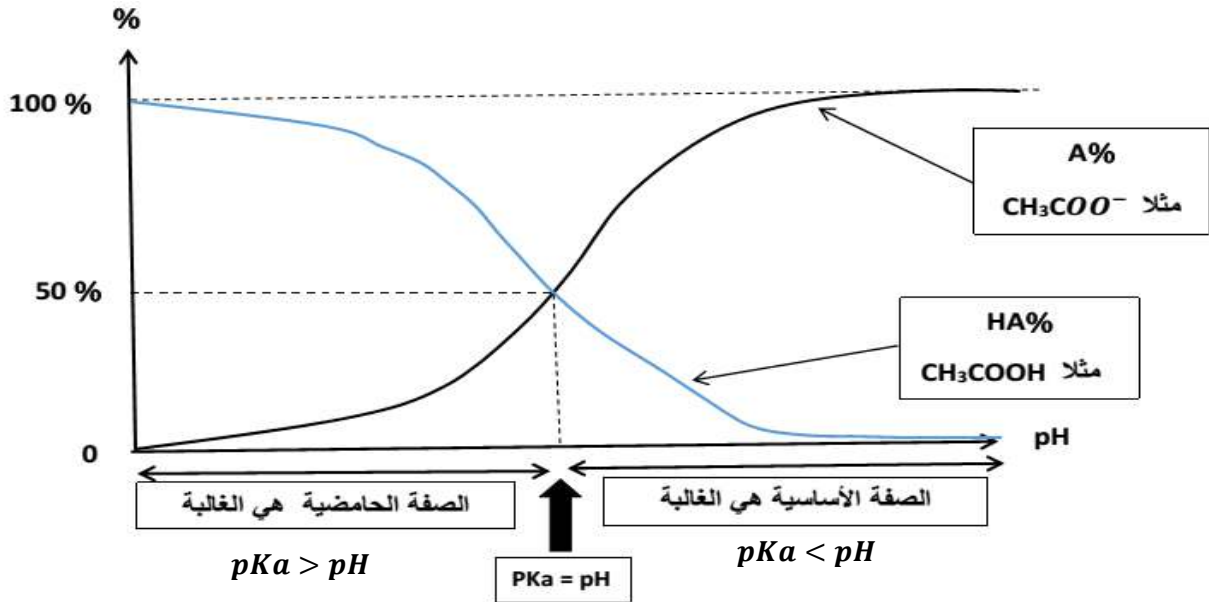
في الأساس الضعيفة لكي يتغلب الأساس على حمضه المرافق أو العكس , وجب المقارنة بين قيمة الـ pH لهذا الحمض أو الأساس بالـ pKa الخاصة به حيث :

$$\begin{aligned}
 & pH > pKa \quad \Leftrightarrow \quad [الحمض]_f > [الأساس]_f \quad \Leftrightarrow \quad \text{الصفة الغالبة هي الأساسية} \\
 & pH < pKa \quad \Leftrightarrow \quad [الحمض]_f < [الأساس]_f \quad \Leftrightarrow \quad \text{الصفة الغالبة هي الحمضية} \\
 & pH = pKa \quad \Leftrightarrow \quad [الحمض]_f = [الأساس]_f \quad \Leftrightarrow \quad \text{لا توجد صفة غالبة}
 \end{aligned}$$

⑨ قيم الـ pK_a قيم ثابتة (تتعلق فقط بدرجة الحرارة) , من المهم جدا تذكر (حفظ) قيم الـ pK_a الشهيرة عند درجة حرارة 25° :

- حمض الميثانويك— $pK_a(HCOOH / HCOO^-) = 3,8$
- حمض البنزويك— $pK_a(C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-) = 4,2$
- حمض الإيثانويك— $pK_a(CH_3COOH / CH_3COO^-) = 4,8$
- شاردة الأمونيوم $pK_a(NH_4^+ / NH_3) = 9,2$

● الجدول موجود في الكتاب المدرسي صفحة 198



● اعتمادا على علاقة أندرسون : $pH = pK_a + \log \frac{[الاساس]_f}{[الحمص]_f}$

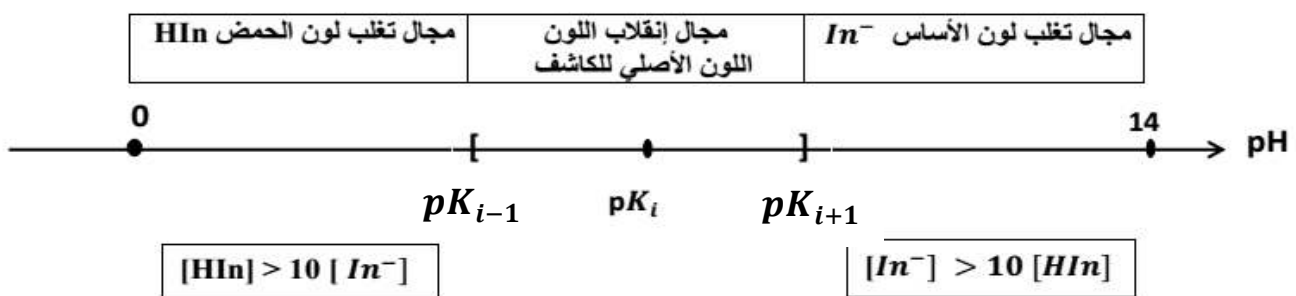
- فإذا كان: $[الحمص]_f = [الاساس]_f$ معناها : $pH = pK_a + \log 1$ أي $pH = pK_a$

- فإذا كان: $pH < pK_a$ معناها : $pK_a + \log \frac{[الاساس]_f}{[الحمص]_f} < pK_a$ أي : $\log \frac{[الاساس]_f}{[الحمص]_f} < 0$

$$\frac{[الاساس]_f}{[الحمص]_f} < 1 \Leftrightarrow \log \frac{[الاساس]_f}{[الحمص]_f} < \log 1 \Leftrightarrow [الاساس]_f < [الحمص]_f$$

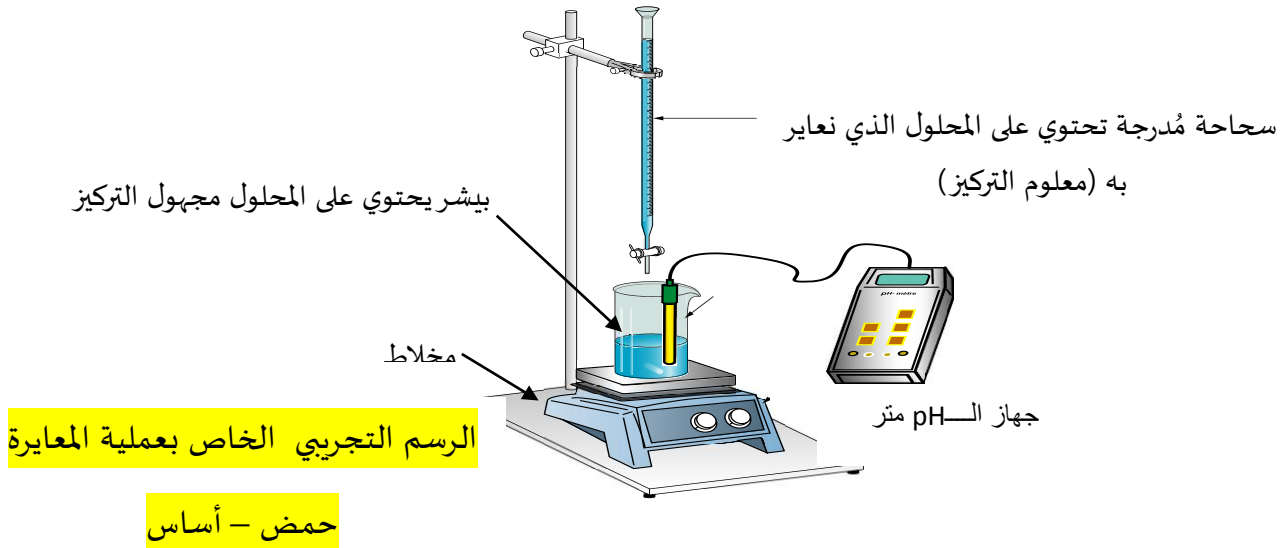
● الكاشف الملون (*Indicateur*) : الكواشف الملونة هي عبارة عن أحماض ضعيفة نرملثنائتها بـ (HIn/In^-) , نقبل

تجريبيا أنه عندما يكون $[HIn] > 10 [In^-]$ فإن اللون الغالب هو لون الحمض HIn (والعكس صحيح) فيكون :



10 المعايرة (أساس / حمض) : البروتوكول التجريبي :

الهدف : تحديد تركيز مُعين لحمض أو أساس مجهول
الأدوات والمواد المستعملة : المحلول المعاير والمعاير، سحاحة مُدرجة ، بيشر ، مخلوط مغناطيسي ، قضيب ممغنط ، جهاز الـ pH متر ، حامل .
الخطوات
<ul style="list-style-type: none"> • نملأ السحاحة المُدرجة بالمحلول الذي نريد أن نُعايره (المعاير) ، ونضبطها عند الصفر . • نضع في البيشر أسفل السحاحة حجم معلوم للمحلول الذي نريد مُعايرته (المعاير) ، ذو التركيزُ المجهول ، ونضع تحت البيشر مخلوط مغناطيسي . • نقوم بغمس جهاز الـ pH متر في البيشر ونشدُه بحامل حتى لا يلمس القضيب المغناطيسي عند الخلط . • نفتح الصنبور للسحاحة قطرة قطرة ، ومن أجل كل حجم يسقط نقيس الـ pH ، ونُسجل هذه النتائج في جدول ، ونقوم برسم المنحنى $pH = f(V)$.



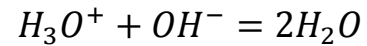
◀ **نقطة التكافؤ :** هي النقطة التي تكون فيها المُتفاعلات بنسب شروط ستوكيومترية

◀ يفقد جهاز الـ pH متر دقته بعد إستعماله مخبريا لذلك يجب ضبطه عند كل إستعمال ونلخص هذه العملية :

- نقوم بالضغط على زر *cal* (معايرة الجهاز) ثم نغمس خلية قياس الناقلية في الحلول ذي : $pH = 7$
- نقوم بإخراج الإلكترود ونغسله في الماء ويجفف ثم نعيد العملية السابقة بأحد المحلولين ذي الـ pH يساوي 10 أو 4 (تسمى هذه العملية : معايرة أو ضبط جهاز الـ pH متر)

① معايرة حمض قوي بأساس قوي :

مثل معايرة $(H_3O^+ + Cl^-)$ بـ $(Na^+ + OH^-)$ معادلة التفاعل :



عند وضع مسبار الـ pH متر في البشير يسجل القيمة pH_0 وتمثل

قيمة الـ pH للمحلول الموجود في البشير قبل المعايرة .

بالنسبة للشوارد المتفرجة , تركيزها ثابت وقيمتها :

$$[Cl^-] = \frac{c_a V_a}{V_a + V_{bE}} \quad , \quad [Na^+] = \frac{c_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}}$$

عند نقطة التكافؤ يكون تركيز الأفراد :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

② معايرة أساس قوي بحمض قوي :

فقط في البيان يكون مقلوب , أي :

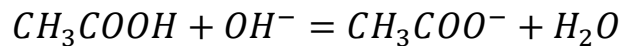
$$[Cl^-] = \frac{c_a V_{aE}}{V_b + V_{aE}} \quad , \quad [Na^+] = \frac{c_b V_b}{V_b + V_{aE}}$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

③ معايرة حمض ضعيف بأساس قوي :

مثل معايرة (CH_3COOH) بـ $(Na^+ + OH^-)$ معادلة

التفاعل :



تراكيز الأفراد عند نقطة التكافؤ :

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

$$[Na^+] = \frac{c_b V_{bE}}{V_{bE} + V_a} \cong [CH_3COO^-]$$

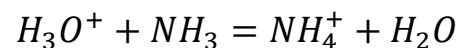
$$[OH^-] = 10^{pH_E - 14} = [CH_3COOH]$$

④ معايرة أساس ضعيف بحمض قوي :

معايرة حمض ضعيف بأساس قوي :

مثل معايرة NH_3 بـ $(H_3O^+ + Cl^-)$ معادلة

التفاعل :

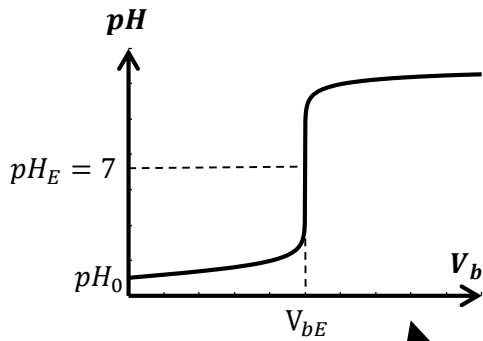


تراكيز الأفراد عند نقطة التكافؤ :

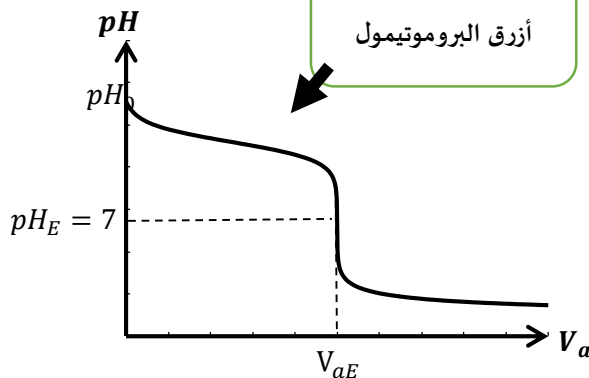
$$[H_3O^+] = 10^{-pH_E} = [NH_3]$$

$$[Cl^-] = \frac{c_a V_{aE}}{V_b + V_{aE}} \cong [NH_4^+]$$

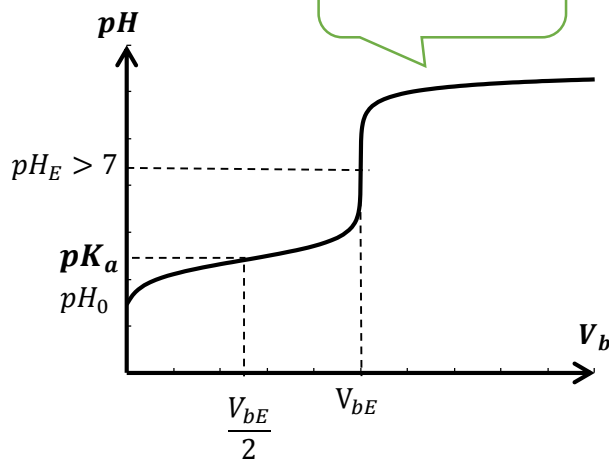
$$[OH^-] = 10^{pH_E - 14}$$



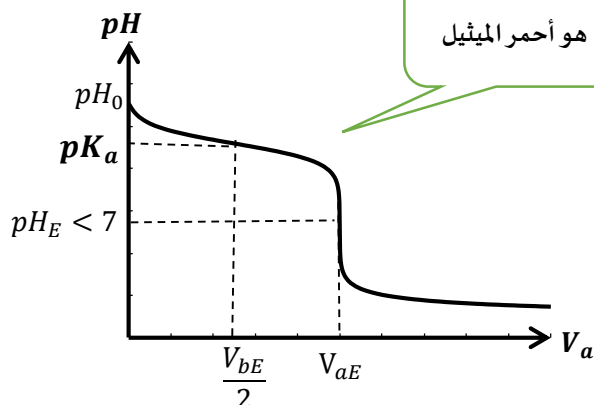
الكاشف المناسب هو
أزرق البروموتيمول



الكاشف المناسب هو
الفينول فتالين



الكاشف المناسب هو
أحمر الميثيل



العلاقات الواردة والمتكررة في البكالوريات:

جدول التقدم في حالة تفاعل حمض مع الماء:

		$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^{-}(aq) + H_3O^{+}(aq)$			
الحالة	التقدم	كمية المادة بالمول			
الابتدائية	$x = 0$	CV	زيادة	0	0
الانتقالية	$x(t)$	$CV - x$	زيادة	x	x
النهائية	x_f	$CV - x_f$	زيادة	x_f	x_f

الإثبات	العلاقة
<p>- من جدول التقدم :</p> $\left\{ \begin{array}{l} [H_3O^+] = [A^-] = \frac{x_f}{V} \\ [AH] = C - [H_3O^+] = \frac{CV - x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} = C - [H_3O^+] \end{array} \right\}$ <p>- كذلك:</p> $\blacktriangleright Ka = \frac{[H_3O^+]_f [A^-]_f}{[AH]_f} = \frac{[H_3O^+]_f [H_3O^+]_f}{C - [H_3O^+]_f} = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C - [H_3O^+]_f}$ <p>• وفي حالة الحمض لدينا: $\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C}$ أي $[H_3O^+]_f = \tau_f \cdot C$</p> <p>• نعوض قيمة $[H_3O^+]_f$ في عبارة Ka وبالتبسيط:</p> $Ka = \frac{\tau_f^2 \cdot C}{1 - \tau_f}$	<p>- حالة تفاعل حمض ضعيف في الماء , تركيزه C</p> <p>① (علوم تجريبية 2009) :</p> $Ka = \frac{\tau_f^2 \cdot C}{1 - \tau_f}$ <p>-</p> <p>② (تقني 2011)</p> $K = Q_{r(éq)} = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C - [H_3O^+]_f}$ <p>③ (تقني 2017)</p> $Q_{rf} = \frac{10^{-2pH}}{C_0 - 10^{-pH}}$ <p>فقط نعوض قيمة $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ في العلاقة فوق .</p>
<p>- من جدول التقدم :</p> $Q_{r(éq)} = \frac{[H_3O^+]_f [A^-]_f}{[AH]_f} = \frac{\frac{x_f^2}{V^2}}{\frac{CV - x_f}{V}} = \frac{x_f^2}{V(CV - x_f)}$ <p>- بما أن الماء بزيادة أي أن AH هو المتفاعل المحد أي $CV = x_{max}$</p> <p>- ولدنيا: $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$ أي $x_f = \tau_f \times x_{max}$</p> <p>أي :</p> $Q_{r(éq)} = \frac{x_f^2}{V(CV - x_f)} = \frac{(\tau_f \cdot x_{max})^2}{V(CV - \tau_f \cdot x_{max})}$ $= \frac{\tau_f^2 \cdot x_{max}^2}{x_{max} V (1 - \tau_f)} = \frac{x_{max} \cdot \tau_f^2}{V_0 (1 - \tau_f)}$	<p>④ (تقني 2012) حالة تفاعل حمض ضعيف في الماء , تركيزه C_0</p> $Q_{r(éq)} = \frac{x_{max} \cdot \tau_f^2}{V_0 (1 - \tau_f)}$

من علاقة ثابت الحموضة :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q} \cdot [A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}}$$

ندخل الـ log على الطرفين

$$-\log K_a = -\log\left(\frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q} \cdot [A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}}\right)$$

$$pKa = -\log[H_3O^+]_{\acute{e}q} - \log\frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}}$$

$$pH = pKa + \log\frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}}$$

⑤ (تقني 2013)

- علاقة أندرسون المهمة .

$$pH = pKa + \log\frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}}$$

- حيث :

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

$$[H_3O^+]_f = [A^-]_f = \tau_f \cdot c \quad \text{لدينا} : \tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{c} \quad \text{أي} :$$

$$[HA]_{\acute{e}q} = c - [H_3O^+]_f \quad \text{و}$$

- نقوم تعويضها في علاقة أندرسون ونختزل فقط .

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

⑥ (تقني 2016)

- حالة تفاعل حمض ضعيف في الماء , تركيزه c .

$$pH = pKa + \log\frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}} \quad \leftarrow \text{من علاقة أندرسون}$$

أي :

$$pH = pKa + \log[A^-]_{\acute{e}q} - \log[HA]_{\acute{e}q}$$

$$\leftarrow \text{ومن جدول التقدم} : [A^-]_{\acute{e}q} = [H_3O^+]_{\acute{e}q}$$

$$\text{معناها} : \log[A^-]_{\acute{e}q} = \log[H_3O^+]_{\acute{e}q}$$

أي :

$$pH = pKa + \log[H_3O^+]_{\acute{e}q} - \log[HA]_{\acute{e}q}$$

$$pH = pKa - pH - \log[HA]_{\acute{e}q}$$

$$2 pH = pKa - \log[HA]_{\acute{e}q}$$

أي :

$$pH = -\frac{1}{2} \log[HA]_{\acute{e}q} + \frac{1}{2} pKa$$

⑦ (تجريبية 2019)

$$\leftarrow \text{حسب علاقة أندرسون} : pH = pKa + \log\frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}}$$

أي :

$$pH = pKa + \log[H_3O^+]_{\acute{e}q} - \log[HA]_{\acute{e}q}$$

\leftarrow \text{كما سبق ذكره} :

$$\left\{ \begin{array}{l} [H_3O^+] = [A^-] \\ [AH] = c - [H_3O^+] \end{array} \right\}$$

- في حالة الحمض الضعيف جدا :

$$[AH] = C - [H_3O^+] = C$$

ونعوض في علاقة أندرسون نجد :

$$pH = \frac{1}{2} (pKa - \log c)$$

⑧ (تقني 2019)

في المعطيات صرح بإهمال الأساس المرافق للحمض

$$[A^-] \quad \text{أمام تركيز الحمض} \quad c \quad \text{حيث} \quad (= [H_3O^+])$$

$$c \gg \gg [A^-]_f \quad \text{أي} :$$

(في حالة الأحماض الضعيفة جدا !!)

⑨ (تقني 2013) ◀ في بعض حالات المعايرة فقط (ويُشترط أن المزيغ الابتدائي للمتفاعلات له نفس كمية المادة $n_0 = n_0$)

التقدم	كمية المادة بالمول			
$x = 0$	n_0	n_0	0	0
x_f	$n_0 - x_f$	$n_0 - x_f$	x_f	x_f

◀ من جدول التقدم و بالتعويض في ثابت التوازن للمتفاعل المقابل :

$$\text{▶ } K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} = \frac{x_f \times x_f}{(n_0 - x_f) \times (n_0 - x_f)} \quad \rightarrow \quad K = \frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2}$$

$$\text{◀ بوضع الجذري الطرفين نجد : } \sqrt{K} = \sqrt{\frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2}} \quad \leftarrow \quad \sqrt{K} = \frac{x_f}{n_0 - x_f}$$

◀ بالضرب الطرفين في الوسطين والتبسيط: $\frac{x_f}{n_0} = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$ ولدينا من جدول التقدم : $n_0 - x_{\text{max}} = 0$ معناه $n_0 = x_{\text{max}}$

$$\text{◀ } \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} \quad \leftarrow \quad \tau_f = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$$

⑩ العلاقة بين K و K_a :

- أولا : حالة تفاعل حمض ضعيف في الماء $K = K_a$



$$K = K_a = \frac{[\text{HCOO}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{HCOOH}]_f}$$

- ثانيا : حالة تفاعل أساس ضعيف في الماء $K = \frac{K_e}{K_a}$



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{NH}_4^+]_f} \quad \text{و} \quad K = \frac{[\text{NH}_4^+]_f \times [\text{OH}^-]_f}{[\text{NH}_3]_f}$$

- نضرب الطرفين ونقسم على $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$ في عبارة ثابت التوازن K نجد :

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]_f \times [\text{OH}^-]_f}{[\text{NH}_3]_f} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{H}_3\text{O}^+]_f} = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\text{OH}^-]_f \quad \frac{[\text{NH}_4^+]_f}{[\text{NH}_3]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f} = K_e \frac{1}{K_a}$$

- ثالثا : حالة تفاعل أساس مع حمض (معايرة) : تغيير حسب المعادلة وتُستخرج بنفس الطريقة أعلاه .