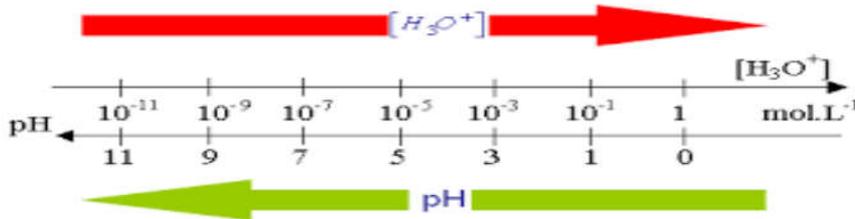


I - pH محلول مائي

1- تعريفه : من أجل المحاليل الممددة فإن الـ pH يعرف بالعلاقة : $pH = -\log[H_3O^+]$

هذه العلاقة تكافئ : $[H_3O^+] = 10^{-pH} \left(\frac{mol}{l}\right)$

ملاحظة : الـ pH و التركيز المولي للشوارد H_3O^+ تتغير باتجاه المعاكس .



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

يعرف الجداء الشاردي للماء Ke في المحاليل المائية كمايلي : $Ke = [H_3O^+][OH^-]$ عند $25^\circ C$ $Ke = 10^{-14}$

2- قياسه : من أجل قياس pH محلول يمكن استعمال :

- جهاز قياس pH : إذا كان القياس يتطلب دقة .

- ورق pH : إذا كان القياس تقريبي ولا يتطلب دقة عالية .



قياس دقيق
الارتياب $\Delta pH = 0,05$



قياس تقريبي
الارتياب $\Delta pH = 1$

II - تأثير حمض و أساس على الماء

1- حمض قوي وحمض ضعيف :

- حمض قوي : هو الحمض الذي يتشرد كلياً في الماء . $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$

مثال : نعتبر محلول (S) لكلور الهيدروجين HCl تركيزه المولي $C = 10^{-2} mol/l$ وله $pH=2$.

- نقارن بين $[H_3O^+]$ و C في المحلول . $HCl_{(g)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

لدينا في المحلول (S) : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2} \text{ mol/l}$: أي $[H_3O^+] = C$

إذن HCl يتشرد كلياً في الماء فهو حمض قوي .

- حمض ضعيف : هو الحمض الذي يتشرد جزئياً في الماء . $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$

مثال : نعتبر محلول (S) لحمض الإيثانويك CH_3COOH تركيزه المولي $C = 10^{-2} \text{ mol/l}$ وله $pH=3.4$.

- نقارن بين $[H_3O^+]$ و C في المحلول . $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$

لدينا في المحلول (S) : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3.4} = 3.9 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$: أي $[H_3O^+] < C$

إذن CH_3COOH يتشرد جزئياً في الماء فهو حمض ضعيف .

2- أساس قوي و أساس ضعيف :

- أساس قوي : هو الأساس الذي يتشرد كلياً في الماء . $B_{(aq)} + H_2O_{(l)} = OH^-_{(aq)} + BH^+_{(aq)}$

- مثال : نعتبر محلول (S) لماءات الصوديوم ($Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$) تركيزه المولي $C = 10^{-2} \text{ mol/l}$

عند درجة $25^\circ C$ وله $pH=12$.

نقارن بين $[OH^-]$ و C في المحلول . $NaOH_{(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

لدينا في المحلول (S) : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-12} \text{ mol/l}$ ومنه $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} = 10^{-2} \text{ mol/l}$

أي : $[OH^-] = C$ إذن $NaOH$ ينحل كلياً في الماء فهو أساس قوي

- أساس ضعيف : هو الأساس الذي يتشرد جزئياً في الماء . $B_{(aq)} + H_2O_{(l)} = OH^-_{(aq)} + BH^+_{(aq)}$

- مثال : نعتبر محلول (S) لمثيل أمين $CH_3NH_2_{(aq)}$ تركيزه المولي $C = 10^{-2} \text{ mol/l}$

عند درجة $25^\circ C$ وله $pH=10.8$.

نقارن بين $[OH^-]$ و C في المحلول . $CH_3NH_2_{(aq)} + H_2O_{(l)} = OH^-_{(aq)} + CH_3NH_3^+_{(aq)}$

لدينا في المحلول (S) : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-10.8} \text{ mol/l}$

ومنه $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-10.8}} = 6.3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ أي $[OH^-] < C$

إذن CH_3NH_2 ينحل جزئياً في الماء فهو أساس ضعيف

III - تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن

1- مقارنة التقدم النهائي و التقدم الأعظمي :

- النسبة النهائية τ_f للتقدم :

نسبة التقدم النهائي τ_f هي نسبة التقدم النهائي x_f و التقدم الأعظمي x_{max} : $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$

حيث : - التقدم x_f لتحول كيميائي هو قيمة التقدم في انتهاء التفاعل .

- التقدم x_{max} لتحول كيميائي هو قيمة التقدم بفرض أن التفاعل تام

ملاحظة : - إذا كان $x_f = x_{max}$ وبالتالي : $\tau_f = 1$ فإن التفاعل تام .

- إذا كان $x_f < x_{max}$ وبالتالي : $\tau_f < 1$ فإن التفاعل غير تام .

2- مفهوم حالة التوازن : في تحول كيميائي لجملة ، إذا كانت المتفاعلات و النواتج متواجدة في الحالة النهائية بكميات ثابتة فإن الجملة في حالة التوازن . (أي تراكيز المتفاعلات و تراكيز النواتج تبقى ثابتة مهما كان الزمن) .

3- كسر التفاعل Q_r :

إن كسر التفاعل Q_r مقدار يميز الجملة الكيميائية وهي في حالة ما . من أجل التفاعل ذي المعادلة :



يعرف كسر التفاعل Q_r بالعلاقة : $Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$

حيث $[A]$ ، $[B]$ تمثل التراكيز المولية للمتفاعلات و $[C]$ ، $[D]$ تمثل التراكيز المولية للنواتج .
ملاحظة : - المقدار Q_r بدون وحدة .

- تركيز الماء و الأجسام الصلبة والغازات غير المنحلة لا توضع في عبارة Q_r .

مثال : - إنحلال حمض الإيثانويك في الماء : $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$

$$Q_r = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

- صفيحة من النحاس في محلول نترات الفضة : $Cu_{(s)} + 2Ag^+_{(aq)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(s)}$

$$Q_r = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

4- ثابت التوازن K :

إن ثابت التوازن هو قيمة كسر التفاعل عند حالة التوازن (الحالة النهائية) من أجل التفاعل ذي المعادلة :



يعرف ثابت التوازن K بالعلاقة : $K = Q_{rf} = \frac{[C]^c_f \times [D]^d_f}{[A]^a_f \times [B]^b_f}$

ملاحظة : - ثابت التوازن لا يتأثر بكميات مادة المزيج الابتدائي .
- ثابت التوازن يتأثر بدرجة الحرارة .

5- تأثير الحالة الابتدائية للجملة على حالة التوازن :

- النسبة النهائية لتقدم وحالة الابتدائية :

ليكن التحول الكيميائي المنمذج بالمعادلة التالية : $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$

- باعتبار التفاعل تام $x_{max} = C \cdot V$.

- عند نهاية التفاعل $x_f = [H_3O^+]_f \cdot V$.

- نعلم أن نسبة التقدم التفاعل تعرف بـ : $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$ إذن : $\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f \cdot V}{C \cdot V} = \frac{[H_3O^+]_f}{C}$

إذن : تتعلق نسبة التقدم النهائي بالحالة الابتدائية للجملة الكيميائية .

- النسبة النهائية لتقدم وثابت التوازن K :

ليكن التحول الكيميائي المنمذج بالمعادلة التالية : $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$

- ثابت التوازن : $K = \frac{[A^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$

ولدينا : $[H_3O^+]_f = \tau_f \cdot C \iff \tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C}$

من جدول التقدم نجد : $[AH]_f = \frac{C \cdot V - x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} = C - [H_3O^+]_f = (C - \tau_f \cdot C) = C(1 - \tau_f)$

ومنه : $[AH]_f = C(1 - \tau_f)$.

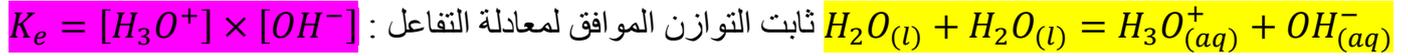
من جدول التقدم نجد : $[A^-]_f = [H_3O^+]_f = \tau_f \cdot C$

إذن ثابت التوازن : $K = \frac{\tau_f \cdot C \times \tau_f \cdot C}{C(1-\tau_f)}$ ومنه : $K = \frac{\tau_f^2 \cdot C}{(1-\tau_f)}$ إذن النسبة النهائية لتقدم التفاعل تتعلق بثابت التوازن

IV - التحولات (حمض-أساس)

1- تشرذ الذاتي للماء :

الماء النقي يتفك ذاتيا إلى شوارد H_3O^+ و OH^- وفق التفاعل ذي المعادلة :



$$K_e = [H_3O^+] \times [OH^-]$$

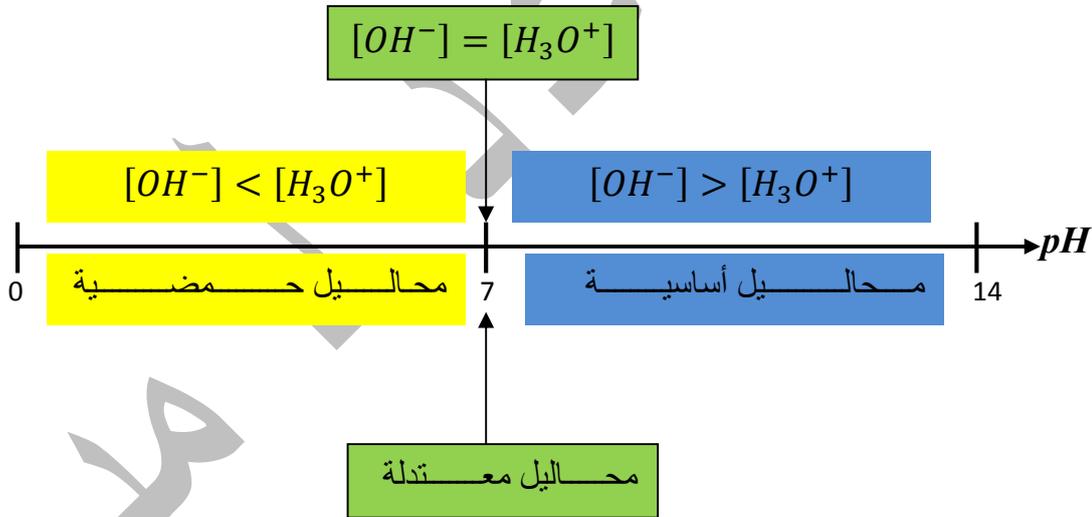
- ملاحظة : يعرف الـ pK_e بالعلاقة : $pK_e = -\log K_e$

من أجل كل محلول مائي عند $25^\circ C$: $K_e = 10^{-14}$ $\leftarrow pK_e = 14$

2- سلم الـ pH :

يتغير pH عمليا من 0 إلى 14 وحسب قيم الـ pH تصنف المحاليل المائية إلى ثلاثة أصناف : المحلول المائي المعتدل ، المحلول المائي الحمضي و المحلول المائي الأساسي .

- عند $25^\circ C$ يكون المحلول المائي :
 - معتدلا $[OH^-] = [H_3O^+]$ أي $pH = \frac{1}{2} pK_e$ ومنه $pH=7$
 - حمضيا $[OH^-] < [H_3O^+]$ أي $pH < \frac{1}{2} pK_e$ ومنه $pH < 7$
 - أساسيا $[OH^-] > [H_3O^+]$ أي $pH > \frac{1}{2} pK_e$ ومنه $pH > 7$



3- ثابت الحموضة K_a و pK_a :

- تعرف ثابت الحموضة K_a لثنائية (أساس/ حمض) :

إن ثابت التوازن K الموافق لمعادلة تفاعل الحمض HA مع الماء : $HA_{(aq)} + H_2O(l) = H_3O^+(aq) + A^-(aq)$

يسمى ثابت الحموضة K_a لثنائية (AH/A^-) : $K_a = \frac{[A^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$ أو $K_a = \frac{[الأساس]_f \times [H_3O^+]_f}{[الحمض]_f}$

- تعريف الـ pK_a :

يعرف الـ pK_a لثنائية (AH/A^-) كالتالي : $pK_a = -\log K_a$ $\leftarrow K_a = 10^{-pK_a}$

- ملاحظة : - ثوابت الحموضة K_a و pK_a تمكن من مقارنة قوة الأحماض فيما بينها وكذلك قوة الأسس فيما بينها .

- كلما كان K_a أكبر كان pK_a أصغر فكان الحمض أقوى و الأساس المرافق له أضعف .

- كلما كان K_a أصغر كان pK_a أكبر فكان الأساس أقوى و الحمض المرافق له أضعف .

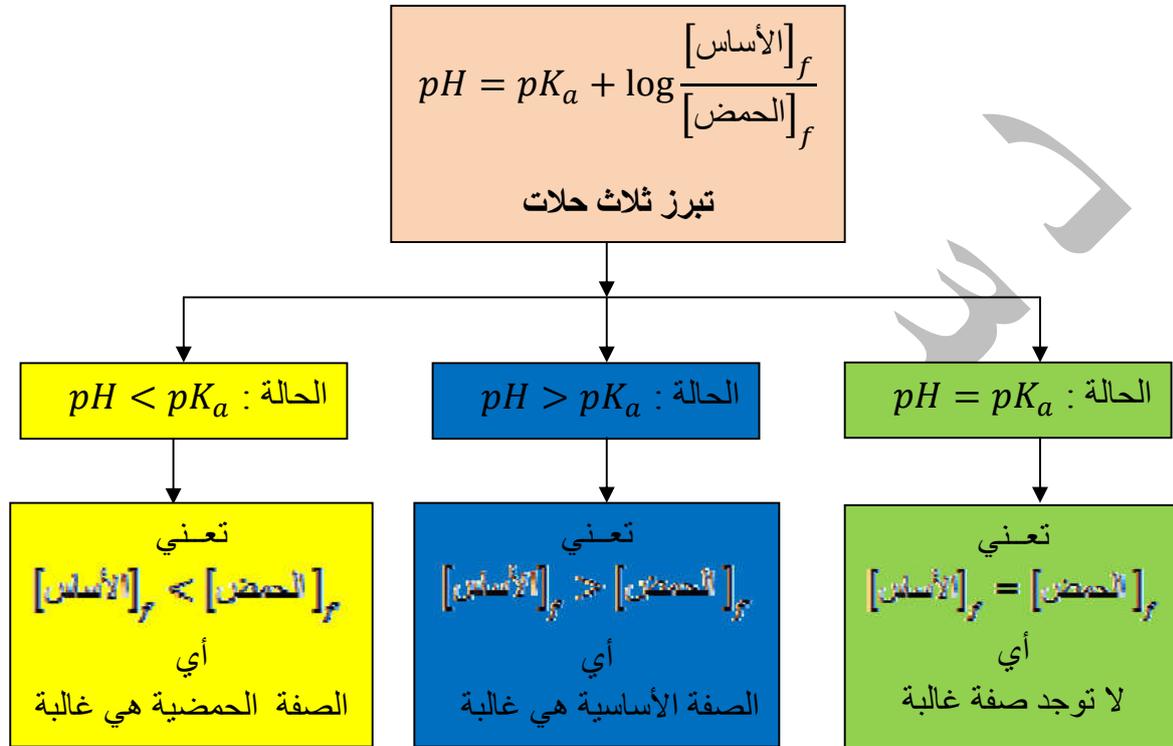
- العلاقة بين pH و pK_a :

من أجل كل ثنائية (أساس/حمض) نستنتج العلاقة التالية :

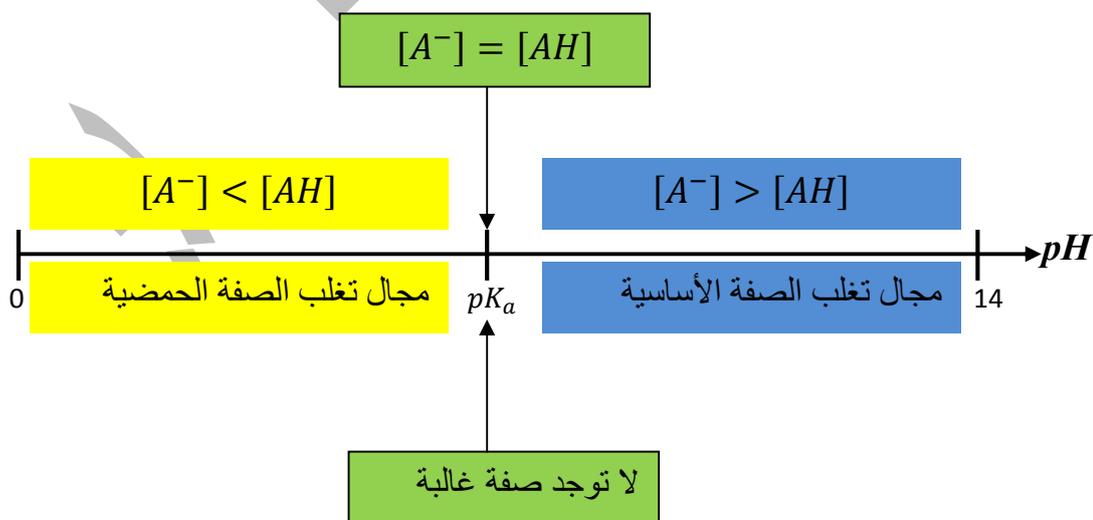
$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{الأساس}]_f}{[\text{الحمض}]_f}$$

-4 مجال التغلب :

- مجالات تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية لثنائية :

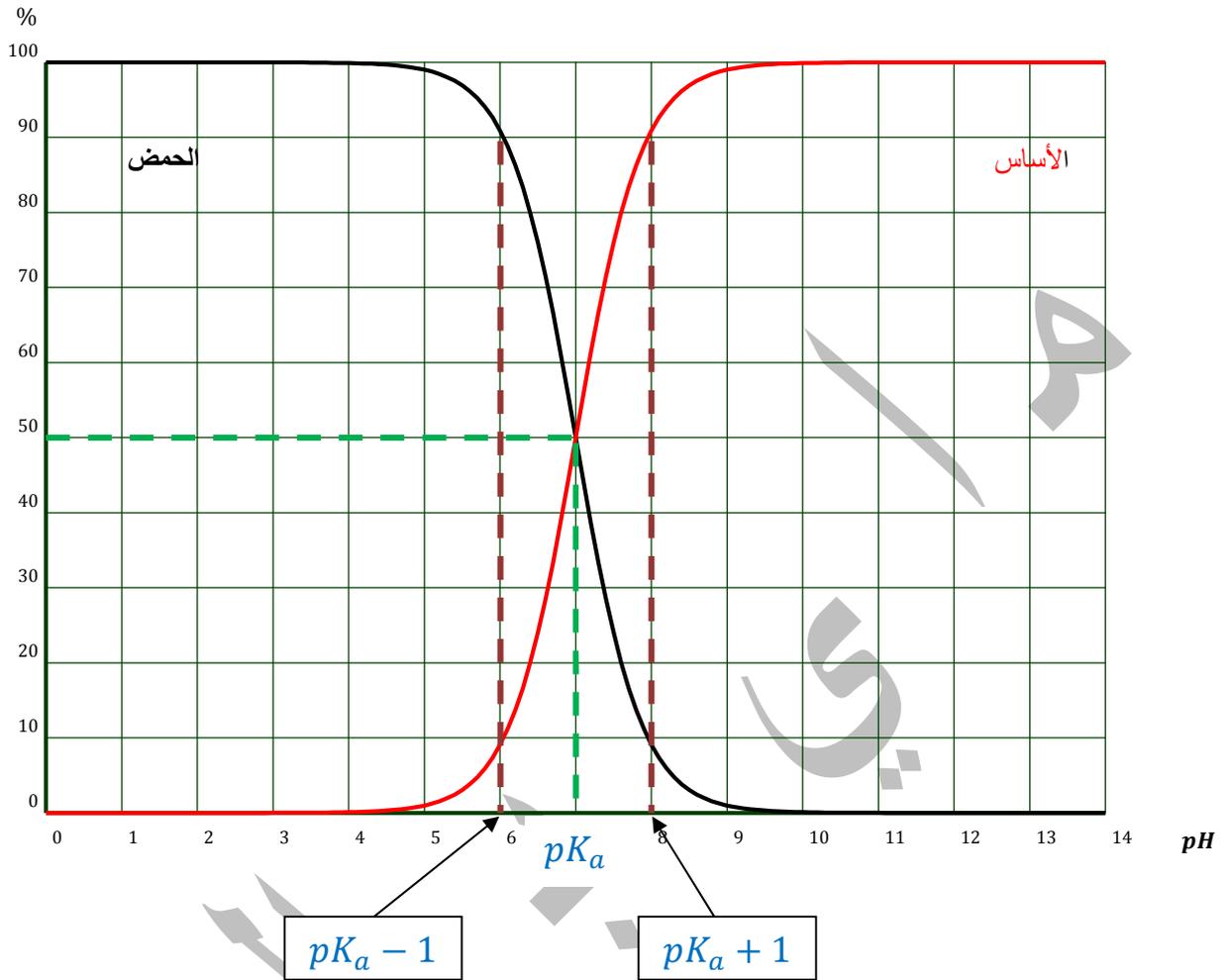


- مخطط مجالات التغلب : في الثنائية (أساس/حمض)



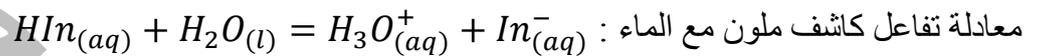
- مخطط توزيع الصفة الغالبة :

لمعرفة الصفة الغالبة لثنائية (أساس / حمض) يستعمل عادة مخطط يدعى مخطط الصفة الغالبة يبرز تطور النسبة المؤوية للصفة الحمضية والنسبة المؤوية الأساسية بدلالة pH .



- تطبيق على الكواشف الملونة : مجال التغير اللوني

الكاشف الملون عبارة عن ثنائية (أساس / حمض) حيث الصفة الحمضية و الصفة الأساسية ليس لها نفس اللون يرمز للثنائية : (HIn/In^-) .

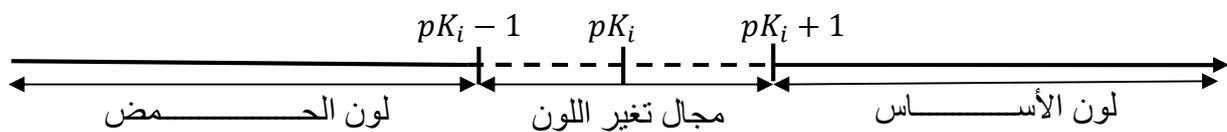


- ملاحظة : إن لون المحلول يتعلق بالنسبة $R = \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f}$ ، قيمة pH تعطى بالعلاقة التالية : $pH = pK_i + \log \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f}$

- إذا كان $R > 10$ فإن الصفة In^- تشكل أغلبية أي لون المحلول يفرضه لون In^- ومنه $pH > pK_i + 1$.

- إذا كان $R < \frac{1}{10}$ فإن الصفة HIn تشكل أغلبية أي لون المحلول يفرضه لون HIn ومنه $pH < pK_i - 1$.

- من أجل المجال $pK_i - 1 < pH < pK_i + 1$ حيث $[In^-]_f$ يقارب $[HIn]_f$ فإن لون المحلول يكون مزيج من لونين لهذا يسمى هذا المجال ب : مجال تغير اللوني .



- بعض الكواشف ومجال التغيير اللوني لها :

لون الأساس	مجال التغيير اللوني	لون الحمض	الكاشف الملون
أصفر	3.1 – 4.4	أحمر	الهيليانتين
أزرق	6.0 – 7.6	أصفر	أزرق البروموتيمول
وردي	8.2 – 10.0	شفاف	الفينول فتالين

-5- المعايرة الـ pH المترية :

- الهدف من المعايرة : - تحديد التركيز المولي لمحلول المعاير (التركيز المجهول) .
- متابعة مراحل المعايرة وتراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة .

أ- معايرة حمض قوى بأساس قوي :

مثال : معايرة (H_3O^+, Cl^-) بواسطة (Na^+, OH^-)

1- التركيب التجريبي وخطوات العمل :

- البروتوكول التجريبي : - الوسائل و الأدوات ، المواد الكيميائية .
- طريقة العمل



التركيب التجريبي للمعايرة

- القياسات ، الرسم التخطيطي .

2- معادلة التفاعل : $H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} = 2H_2O_{(l)}$

3- رسم المنحنى : الشكل -1-

- تعيين نقطة التكافؤ : تعيين نقطة التكافؤ بعدة طرق منها :
- طريقة المماسين المتوازيين .

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

4- مناقشة منحنى المعايرة : يناقش في ثلاثة أجزاء :

- في الجزء MN

- في الجزء NP

- في الجزء PQ

ملاحظة : pH_0 هي قيمة pH المحلول الحمضي قبل إضافة المحلول أساسي .

5- الكاشف الأنسب لكشف عن التكافؤ : هو الذي يشمل مجال تغيير لونه نقطة التكافؤ أي : أزرق البروموتيمول [6 – 7.6] .

6- طبيعة المزيج عند التكافؤ : المزيج معتدل : $pH_E = \frac{1}{2}pK_e$

7- تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ:

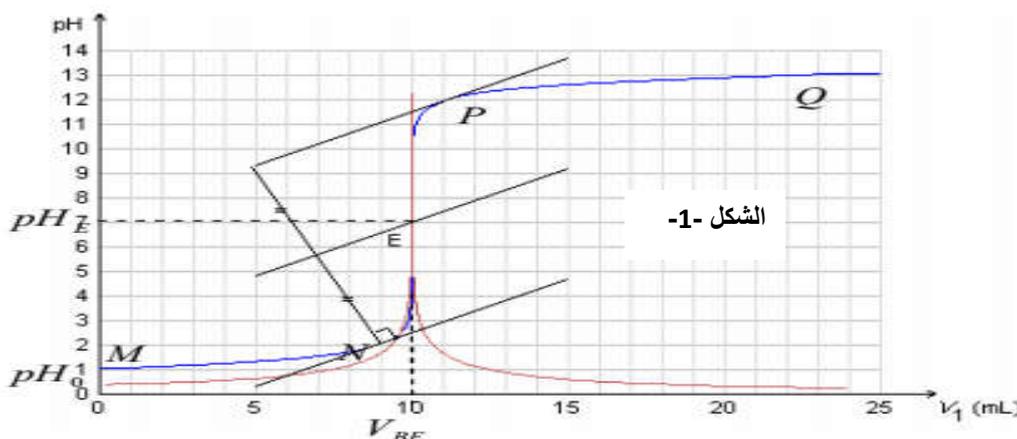
الأفراد الكيميائية هي : Na^+, OH^-, H_3O^+, Cl^- تركيزها :

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

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

$$[Na^+] = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A + V_{BE}}$$

$$[Cl^-] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_{BE}}$$



الشكل -1-

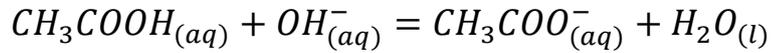
ب- معايرة حمض ضعيف بأساس قوي :

مثال : معايرة (CH₃COOH) بواسطة (Na⁺, OH⁻)**1- التركيب التجريبي وخطوات العمل :**

البروتوكول التجريبي : - الوسائل و الأدوات ، المواد الكيميائية .

- طريقة العمل

- القياسات ، الرسم التخطيطي .

2- معادلة التفاعل :**3- رسم المنحنى : الشكل -2-**

- تعيين نقطة التكافؤ : تعيين نقطة التكافؤ بعدة طرق منها :

- طريقة المماسين المتوازيين .

- طريقة المشتق : $g(V) = \frac{dpH}{dV}$.

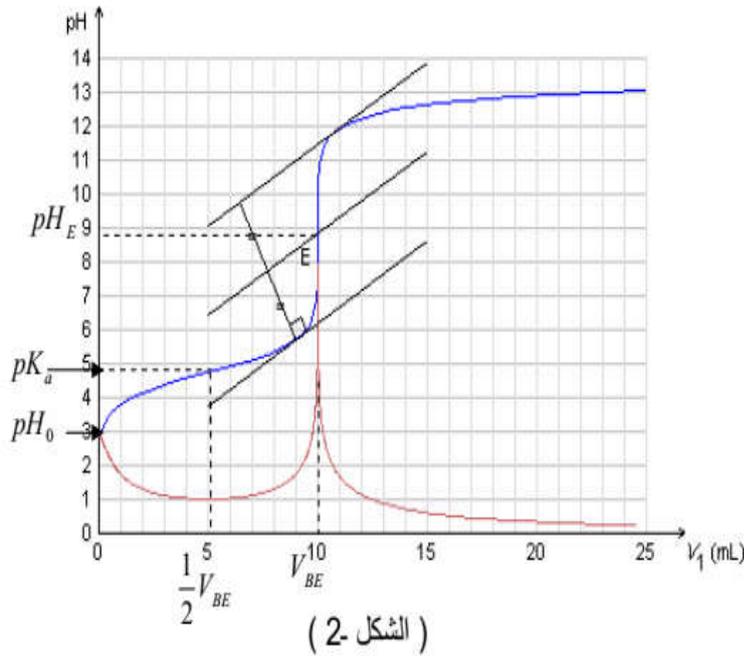
4- مناقشة منحنى المعايرة : يناقش في ثلاثة أجزاء بنفس الطريقة السابقة .

ملاحظة : pH_0 هي قيمة pH المحلول الحمضي قبل إضافة المحلول أساسي .

5- الكاشف الأنسب لكشف عن التكافؤ : هو الذي يشمل مجال تغير لونه نقطة التكافؤ أي : فينول فتالين [10 - 8.2] .

6- طبيعة المزيج عند التكافؤ : المزيج حمضي : $pH_E > \frac{1}{2}pK_e$

7- تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ و عند نقطة نصف التكافؤ:

الأفراد الكيميائية هي : CH_3COO^- ، CH_3COOH ، Na^+ ، OH^- ، H_3O^+ ، تركيزها :**عند نقطة التكافؤ**

$$\begin{cases} [H_3O^+] = 10^{-pH_E} \\ [OH^-] = 10^{pH_E-14} \\ [Na^+] = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A + V_{BE}} \\ [CH_3COOH] = [OH^-] \\ [CH_3COO^-] = [Na^+] \end{cases}$$

عند نقطة نصف التكافؤ

$$\begin{cases} [H_3O^+] = 10^{-pK_a} \\ [OH^-] = 10^{pK_a-14} \\ [Na^+] = \frac{C_B \cdot V}{V_A + V} \\ [CH_3COOH] = [CH_3COO^-] \\ [CH_3COO^-] = [Na^+] \end{cases}$$

- حيث V حجم الأساس المضاف عند نصف التكافؤ .

ج- معايرة أساس ضعيف بحمض قوي :

مثال : معايرة (NH_3) بواسطة (H_3O^+, Cl^-)

1- التركيب التجريبي وخطوات العمل :

البروتوكول التجريبي : - الوسائل و الأدوات ، المواد الكيميائية .
- طريقة العمل
- القياسات ، الرسم التخطيطي .

2- معادلة التفاعل :

3- رسم المنحنى : الشكل 3-

- تعيين نقطة التكافؤ : تعيين نقطة التكافؤ بعدة طرق منها :
- طريقة المماسين المتوازيين .
- طريقة المشتق : $g(V) = \frac{dpH}{dV}$

4- مناقشة منحنى المعايرة : يناقش في ثلاثة أجزاء بنفس الطريقة السابقة .

ملاحظة : pH_0 هي قيمة pH المحلول الأساسي قبل إضافة المحلول الحمضي .

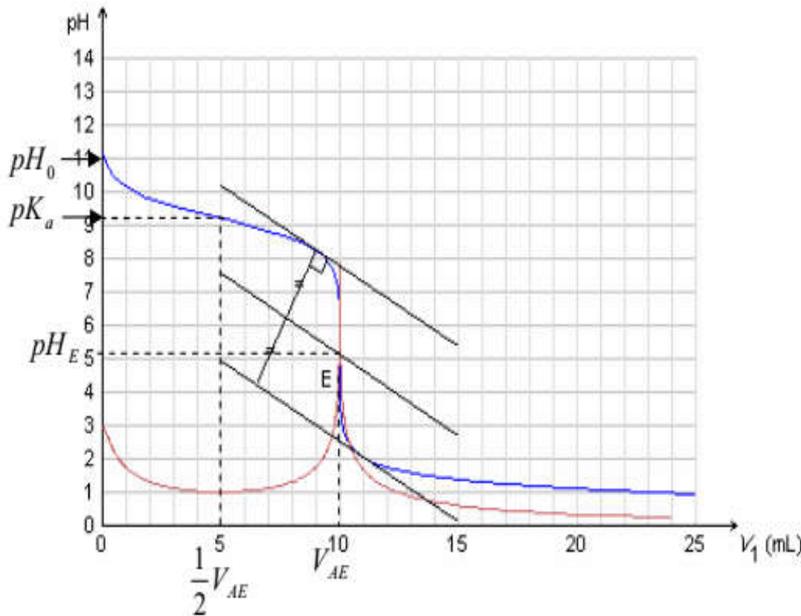
5- الكاشف الأنسب لكشف عن التكافؤ : هو الذي يشمل مجال تغير لونه نقطة التكافؤ أي : أحمر المثيل [4.4 – 6.2] .

6- طبيعة المزيج عند التكافؤ : المزيج أساسي : $pH_E < \frac{1}{2} pK_e$

7- تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ و عند نقطة نصف التكافؤ:

الأفراد الكيميائية هي : H_3O^+ ، OH^- ، Cl^- ، NH_3 ، NH_4^+ تركيزها :

عند نقطة التكافؤ



(الشكل 3)

$$\left\{ \begin{array}{l} [H_3O^+] = 10^{-pH_E} \\ [OH^-] = 10^{pH_E-14} \\ [Cl^-] = \frac{C_A \cdot V_{AE}}{V_B + V_{AE}} \\ [NH_4^+] = [Cl^-] \\ [NH_3] = [H_3O^+] \end{array} \right.$$

عند نقطة نصف التكافؤ

$$\left\{ \begin{array}{l} [H_3O^+] = 10^{-pK_a} \\ [OH^-] = 10^{pK_a-14} \\ [Cl^-] = \frac{C_A \cdot V}{V_B + V} \\ [NH_4^+] = [Cl^-] \\ [NH_3] = [NH_4^+] \end{array} \right.$$

- حيث V حجم الحمض المضاف عند نصف التكافؤ .

