

Bac 2022

3 ع ت + 3 ر + 3 ت ر

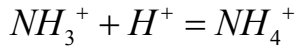
تطور جملة كيميائية نحو حالة توازن

❖ مفهوم الحمض AH حسب برونشيد: هو كل نوع كيميائي قادر على فقد (منح) بروتون H^+ أو أكثر. مثل: H_2O ، HNO_3 ، HI ، HCl .

❖ مفهوم الأساس B حسب برونشيد: هو كل نوع كيميائي قادر على كسب (التقاط) بروتون H^+ أو أكثر. مثل: HCO^- ، CH_3COO^- ، H_2O ، NH_3 .

❖ الثنائية (أساس/حمض) ، (AH / A^-) :

الحمض AH لما يفقد بروتون H^+ يتحول إلى أساس A^- وفق المعادلة $AH = A^- + H^+$ فتكون الثنائية (AH / A^-)
الأساس B لما يلتقط بروتون H^+ يتحول إلى حمض BH^+ وفق $B + H^+ = BH^+$ فتكون الثنائية (BH^+ / B)
مثال 1- (الحمض) مثال 2- (الأساس)



❖ التفاعل حمض-أساس: هو تحول يحدث فيه انتقال بروتون H^+ من حمض A_1H للثنائية (A_1H / A_1^-) ، إلى الأساس A_2^- للثنائية (A_2H / A_2^-) وفق المعادلة $A_1H + A_2^- = A_1^- + A_2H$ ، (أي يتم بين ثنائيتين) .
مثال : $HCOOH + NH_3 = HCOO^- + NH_3^+$ ← الثنائيتين : $(HCOOH / HCOO^-)$ ، (NH_4^+ / NH_3) .

المحلول الأساسي	المحلول الحمضي
إنحلال أساس في الماء يعطي محلول أساسي (OH^-) $B + H_2O = BH^+ + OH^-$	إنحلال حمض في الماء يعطي محلول حمضي (H_3O^+) $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$
الأساس القوي	الحمض القوي
هو الأساس الذي يتفكك (ينحل) كلياً في الماء ويتحقق فيه : $C_0 = [OH^-]$	هو الحمض الذي يتفاعل كلياً في الماء (تفكك تام) ويكون : $C_0 = [H_3O^+]$
الأساس الضعيف	الحمض الضعيف
هو الأساس الذي يتفكك جزئياً في الماء ويتحقق فيه : $C_0 > [OH^-]$	هو الحمض الذي يتفكك جزئياً في الماء حيث يكون : $C_0 > [H_3O^+]$

❖ **التقدم النهائي x_f** : هو التقدم الملاحظ عند انتهاء التفاعل (قيمة التقدم عند توقف تطور حالة الجملة الكيميائية)

❖ **التقدم الأعظمي x_{max}** : هو التقدم الذي من أجله يتوقف التفاعل بانتهاء أحد المتفاعلات (استهلاك أحد المتفاعلات كلياً - تفاعل تام)

نسبة التقدم النهائي τ_f

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

هي النسبة بين التقدم النهائي x_f والتقدم الأعظمي x_{max} تعطى بالعلاقة

- إذا كان $\tau_f = 1$ يكون التفاعل تام .
- إذا كان $\tau_f < 1$ فإن التفاعل غير تام .

الجاء الشاردي للماء K_e

يتفكك الماء ذاتيا $2H_2O = H_3O^+ + OH^-$
يعرف الجاء الشاردي بالعلاقة:

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} = 10^{-pke} \leftarrow$$

ومنه نكتب: $pke = -\log K_e = 14$ في $25^\circ C$

 pH المحاليل المائية

يعرف بالعلاقة $pH = -\log [H_3O^+]$

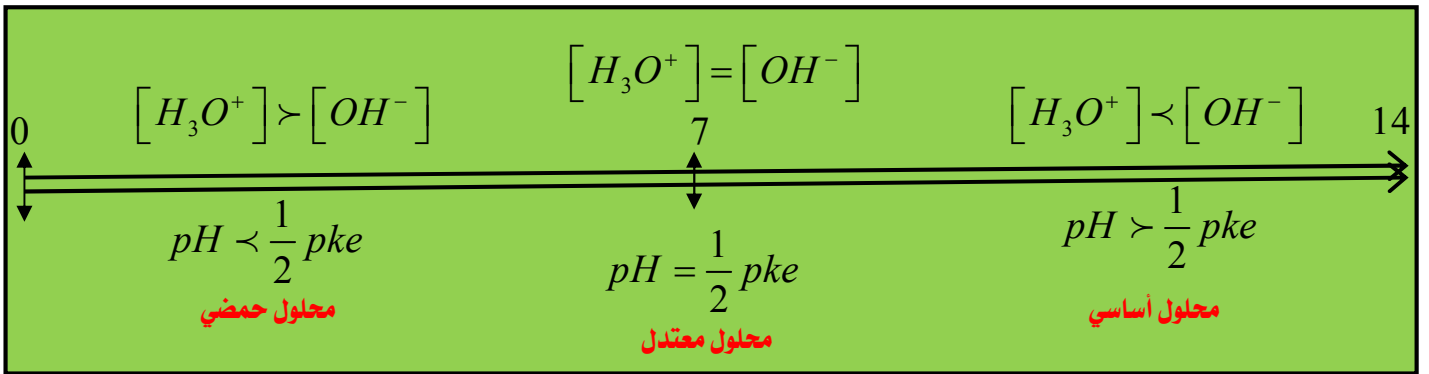
(خاص بالمحاليل الممددة)

ومنه نكتب: $[H_3O^+] = 10^{-pH}$

سلم ال pH في المحاليل المائية

تتغير قيمة ال pH في المحاليل المائية عند $25^\circ C$ من الصفر 0 إلى القيمة 14 أي وفق المجال: $[0 - 14]$ حيث:

$pH < 7$ المحلول المائي حمضي ، $pH = 7$ المحلول المائي معتدل ، $pH > 7$ المحلول المائي أساسي



❖ **كسر التفاعل Q_r** : ليكن التفاعل النمذج بالمعادلة: $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

$$Q_{rf} = K = \frac{[C]_f^\gamma [D]_f^\delta}{[A]_f^\alpha [B]_f^\beta} \quad \text{و} \quad Q_{ri} = \frac{[C]_i^\gamma [D]_i^\delta}{[A]_i^\alpha [B]_i^\beta} \quad \text{و} \quad Q_r = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

نكتب علاقة كسر التفاعل:

- حيث: K هو ثابت التوازن ويمثل كسر التفاعل النهائي Q_{rf} أي: $K = Q_{rf}$ **تنبيه:** تفاعل تام يكون $K > 10^4$.
تفاعل محدود يكون $K < 10^4$.

ملاحظات: Q_r يتعلق بدرجة الحرارة، ولا يتعلق بتركيب المزيج الابتدائي.

خلال التفاعل الكيميائي يتغير التقدم من $(x_f \leftarrow 0)$ ومنه كسر التفاعل يتغير من $(Q_{rf} \leftarrow Q_{ri})$.

التركيز المولي للماء وللأنواع الكيميائية الصلبة والغازية يؤخذ $[H_2O] = [A_{(s)}] = [A_{(g)}] = 1$.

❖ **حالة التوازن لجملة كيميائية:** عند التوازن يتوقف التفاعل ظاهريا، لكن مجهريا لا يتوقف بل يكون هناك تفاعلين عكوسين (مباشر وعكوس).

❖ **علاقة τ_f بتابت التوازن K :** في تفاعل بين حمض AH والماء معادلته $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$ تتعلق النسبة

$$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C} \quad \text{و} \quad Q_{rf} = K = \frac{[A^-]_f [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$$

النهائية لتقدم التفاعل بثابت التوازن نبرهنها باختصار: لدينا

$$K = \frac{\tau_f^2 \cdot C}{1 - \tau_f}$$

بالتبسيط والتعويض نجد:

ثوابت الحموضة Ka و Pka للثنائيات (أساس/حمض)

حالة إنحلال أساس A^- في الماء	حالة إنحلال حمض AH في الماء
$A^- + H_2O = AH + OH^-$ $K = \frac{1/K_a \cdot [AH]_f [OH^-]_f}{[A^-]_f} \times \frac{[H_3O^+]_f}{[H_3O^+]_f} = \frac{K_e}{K_a}$ <p>نكتب:</p>	$AH + H_2O = A^- + H_3O^+$ <p>نكتب علاقة ثابت الحموضة للثنائية (AH/A^-) كالتالي</p> $K_a = \frac{[A^-]_f [H_3O^+]_f}{[AH]_f} = K$
$Pka = -\log Ka$ $Ka = 10^{-Pka}$ <p>حيث: نجد: $Ka = \frac{K_e}{K}$</p>	$Pka = -\log Ka$ $Ka = 10^{-Pka}$ <p>حيث:</p>

- ✓ Ka و Pka ثوابت حموضة تسمح بتصنيف الاحماض القوية والضعيفة وكذلك الأسس.
- ✓ كلما كان Ka أكبر، يكون Pka أصغر: يعني أن الحمض قوي والأساس ضعيف.
- ✓ كلما كان Ka أصغر، يكون Pka أكبر: يعني أن الأساس قوي والحمض ضعيف.

العلاقة بين pH و Pka

في تفاعل معادلته من الشكل: $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$ تكون العلاقة: $pH = Pka + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$

البرهان: $Ka = \frac{[A^-]_f [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$ ندخل \log على الطرفين: $\log Ka = \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} + \log [H_3O^+]_f$

نجد: $pH = Pka + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$ وهي من الشكل:

ملاحظة: في تفاعل حمض-أساس لثنائيتين (A_1H/A_1^-) و (A_2H/A_2^-) نكتب: $K = \frac{Ka_1}{Ka_2} = 10^{Pka_2 - Pka_1}$

البرهان: نكتب معادلة التفاعل للثنائيتين $A_1H + A_2^- = A_1^- + A_2H$ ومنه نكتب علاقة ثابت التوازن للتفاعل السابق:

$$K = \frac{[A_2H]_f [A_1^-]_f}{[A_1H]_f [A_2^-]_f} \quad \text{نجد:} \quad K = \frac{[A_2H]_f [A_1^-]_f}{[A_1H]_f [A_2^-]_f} \times \frac{[H_3O^+]_f}{[H_3O^+]_f}$$

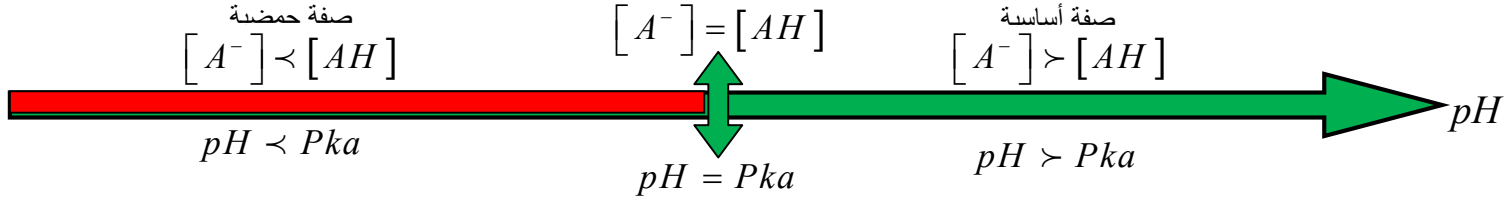
حيث: $Ka_1 = \frac{[A_1^-]_f [H_3O^+]_f}{[A_1H]_f}$ و $\frac{1}{Ka_2} = \frac{[A_2H]_f}{[A_2^-]_f [H_3O^+]_f}$ ومنه نكتب: $K = \frac{Ka_1}{Ka_2} = 10^{Pka_2 - Pka_1}$

مجال تغلب الصفة الحمضية والأساسية

$$\text{حسب العلاقة } pH = Pka + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} \text{ نميز ثلاث حالات :}$$

إذا كان $pH < Pka$	إذا كان $pH = Pka$	إذا كان $pH > Pka$
أي : $pH - Pka < 0$ $\log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} < 0 \Rightarrow \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} < 1$ إذن : $[A^-]_f < [AH]_f$ ومنه الصفة الحمضية هي الغالبة	أي : $pH - Pka = 0$ $\log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} = 0 \Rightarrow \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} = 1$ إذن : $[A^-]_f = [AH]_f$ ومنه لا وجود لصفة غالبة	أي : $pH - Pka > 0$ $\log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} > 0 \Rightarrow \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} > 1$ إذن : $[A^-]_f > [AH]_f$ ومنه الصفة الأساسية هي الغالبة

مخطط مجال تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية



❖ مخطط توزيع الصفة الغالبة (خارج البرنامج لهذا الموسم 2022/2021 م).

❖ **الكواشف الملونة:** هي عبارة عن أحماض وأسس ضعيفة تتميز بالثنائية (أساس / حمض)، حيث لون

الصفة الحمضية، يختلف عن لون الصفة الأساسية، معادلة تفاعله مع الماء : $HIn + H_2O = In^- + H_3O^+$

$$\text{نعرف ثابت الحموضة للثنائية } (HIn / In^-) \text{ ب: } Kai = \frac{[In^-]_f [H_3O^+]_f}{[HIn]_f} \text{ ومنه : } pH = Pki + \log \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f}$$

عند تغيير قيمة الـ pH لمحلول به قطرات من كاشف ما، فإن الكاشف يتغير لونه في مجال يسمى **مجال التغير اللوني** يختلف عرضه من كاشف لآخر.

مثال: كاشف أزرق بروموتيمول BBT : يعطي لون أصفر في الوسط الحمضي، يعطي لون أخضر في الوسط المعتدل، يعطي لون أزرق في الوسط القاعدي.

مجال تغيره اللوني $pH [6 - 7.6]$

المعايرة

هي طريقة، (تقنية) تسمح بتحديد كمية المادة (التركيز) للنوع الكيميائي مجهول التركيز، بواسطة محلول معلوم التركيز. طرق المعايرة : المعايرة اللونية.

المعايرة عن طريق قياس الناقلية.

المعايرة الـ PH مترية (محذوفة من برنامج هذا الموسم).

تمرين تدريبي (Bac2013 As)

نحضر محلولاً مائياً (S_1) لحمض الإيثانويك CH_3COOH وذلك بانحلال كتلة $m = 0,72 g$ من حمض الإيثانويك النقي في $800 mL$ من الماء المقطر. في درجة الحرارة $25^\circ C$ ، كانت قيمة الـ pH لمحلوله $3,3$.

أحسب C_1 التركيز المولي للمحلول (S_1).

ب- أكتب المعادلة المنمذجة لتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء.

ج- أنشئ جدول تقدم التفاعل.

د- عبر عن التقدم x_{eq} عند التوازن بدلالة pH و V حجم المحلول (S_1).

هـ - بين أن قيمة الـ pKa للشثائية (CH_3COOH/CH_3COO^-) هي $4,76$.

2- نمزج حجماً V_1 من المحلول (S_1) كمية مادته n_0 مع حجم V_2 من محلول النشادر له نفس كمية المادة n_0 .

أ- أكتب معادلة التفاعل بين CH_3COOH و NH_3 .

ب- أحسب ثابت التوازن K .

ج- بين أن النسبة النهائية لتقدم التفاعل يمكن كتابتها

$$\tau_{eq} = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$$

د- استنتج قيمة τ_{eq} ، ماذا تستنتج؟

المعطيات: $pKa(NH_4^+/NH_3) = 9,2$ ،

$$M(H) = 1 g \cdot mol^{-1}, \quad M(C) = 12 g \cdot mol^{-1}$$

$$M(O) = 16 g \cdot mol^{-1}$$

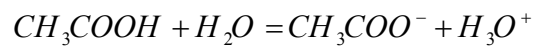
حل التمرين التدريبي

1- أ- حساب C_1 التركيز المولي للمحلول (S_1):

$$M = 2M_C + 2M_O + 4M_H = 60 g / mol$$

$$C_1 = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{0,72}{60 \times 800 \times 10^{-3}} = 1,5 \times 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$$

ب- المعادلة المنمذجة لتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء:



ج- جدول تقدم التفاعل:

	$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$			
ح. ابتدائية	C_1V	بالزيادة	0	0
ح. وسطية	$C_1V - x$	بالزيادة	x	x
ح. نهائية	$C_1V - x_{eq}$	بالزيادة	x_{eq}	x_{eq}

د- التعبير عن x_{eq} عند التوازن بدلالة pH و V :

$$n_f(H_3O^+) = x_{eq} = [H_3O^+]_f V = 10^{-pH} V$$

هـ - برهان قيمة pKa : نعلم أن

$$pH = pKa + \log \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} \dots\dots (1)$$

$$pKa = pH - \log \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f}$$

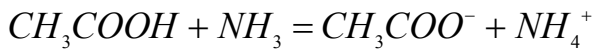
$$n_f(CH_3COOH) = C_1V - x_{eq}$$

$$[CH_3COOH]_f = C_1 - \frac{x_{eq}}{V} = C_1 - [H_3O^+]_f$$

$$pKa = pH - \log \frac{[H_3O^+]_f}{C_1 - [H_3O^+]_f} = pH - \log \left(\frac{10^{-pH}}{C_1 - 10^{-pH}} \right)$$

ت. ع نجد: $pKa = 4,76$

2- أ- معادلة التفاعل:



2 ب / حساب ثابت التوازن K : لدينا عبارة ثابت التوازن:

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_f [NH_4^+]_f}{[CH_3COOH]_f [NH_3]_f}$$

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_f [NH_4^+]_f}{[CH_3COOH]_f [NH_3]_f} \times \frac{[H_3O^+]_f}{[H_3O^+]_f}$$

$$K = \frac{Ka_1}{Ka_2} = \frac{10^{-pKa_1}}{10^{-pKa_2}} = 10^{pKa_2 - pKa_1}$$

$$K = 2,75 \times 10^4$$

ج- تبين أن $\tau_{eq} = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_f [NH_4^+]_f}{[CH_3COOH]_f [NH_3]_f}$$

$$\sqrt{K} = \frac{x_{eq}}{n_0 - x_{eq}} \text{ أي } K = \frac{\left(\frac{x_{eq}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_0 - x_{eq}}{V}\right)^2} = \frac{x_{eq}^2}{(n_0 - x_{eq})^2}$$

$$\tau_{eq} = \frac{x_{eq}}{x_{max}} = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1} \text{ نجد } x_{max} = n_0 \text{ و } x_{eq} = \frac{n_0 \sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1}$$

د- استنتاج قيمة τ_{eq} :

$$\tau_{eq} = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1} = \frac{\sqrt{2,75 \times 10^4}}{\sqrt{2,75 \times 10^4} + 1} = 0,99 \approx 1$$

ومنه: التفاعل تام.

