

1. pH محلول مائي

تصنف المحاليل المائية إلى ثلاث أصناف

- محاليل حمضية $pH < 7$
- محاليل معتدلة $pH = 7$
- محاليل أساسية (قاعدية) $pH > 7$

عند: $25^\circ C$ **• علاقة pH محلول مائي**تعطى علاقة الـ pH في المحاليل الممددة ($C < 10^{-2} mol/L$) بالشكل:

$$pH = -\text{Log}[H_3O^+]$$

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

يمكن كتابة العبارة السابقة بالشكل

• الجداء الشاردي للماء

يعطى بالعبارة

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

$$K_e = 10^{-14}$$

عند درجة الحرارة $25^\circ C$ يكون:

مثال:

س) أحسب تركيز شوارد الهيدروكسيد OH^- في محلول مائي درجة الـ pH له تساوي 7، عند درجة حرارة $25^\circ C$.

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

ج) لدينا:

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-pH}} = 10^{pH-pKa}$$

ومنه:

$$[OH^-] = 10^{-7} mol/L$$

إذن:

2- محلول حمض و محلول أساسأ. تعريف الحمض حسب برونستد: هو كل فرد كيميائي بإمكانه فقد بروتون H^+ خلال تحول كيميائي

- الحمض الضعيف: هو الحمض الذي لا يتفكك كلياً في الماء (أو يتفكك جزئياً في الماء)

مثال: حمض الإيثانويك CH_3COOH ب. تعريف الأساس حسب برونستد: هو كل فرد بإمكانه اكتساب بروتون H^+ خلال تحول كيميائي

- الأساس الضعيف: هو الأساس الذي لا يتفكك كلياً في الماء (أو يتفكك جزئياً في الماء)

مثال: CH_3NH_2 أساس ضعيف.**3 تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن**

أ - التقدم الأعظمي و التقدم النهائي

- التقدم الأعظمي x_{max} : هو التقدم الموافق لاستهلاك كمية مادة المتفاعل للملح قيمته قد تكون نظرية (

- تحسب قيمة x_{max} بوضع كمية المادة في الحالة النهائية مساوية للصف (أي باعتبار التفاعل تام)

- التقدم النهائي x_f : هو التقدم الموافق لتوقف تطور الجملة الكيميائية قيمة حقيقية أي تجريبية)

- تحسب قيمة x_f انطلاقاً من مقدار مقاس في الوسط التفاعلي (pH المحلول، أو قيمة الناقل النوعية σ للوسط التفاعلي...)

مثال 01:

محلول مائي لحمض الإيثانويك CH_3COOH حجمه $V = 100 mL$ وتركيزه المولي $C = 10^{-3} mol/L$ وقيمة الـ pH له تساوي 3,9.س) أحسب قيمة x_{max} و x_f .

(ج)

حالة الجملة	التقدم x	$CH_3COOH_{aq} + H_2O_l = CH_3COO^-_{aq} + H_3O^+_{aq}$			
ح. ابتدائية	0	$C.V$	بوفرة	0	0
ح. انتقالية	x	$C.V - x$		x	x
ح. نهائية	x_f	$C.V - x_f$		x_f	x_f

* حساب x_{max} :

$$C.V - x_{max} = 0$$

$$x_{max} = C.V$$

$$x_{max} = C.V = 10^{-3} \cdot 100 \cdot 10^{-3}$$

$$x_{max} = 10^{-4} \text{ mol}$$

نضع:

ومنه:

إذن:

* حساب x_f :

$$n_f(H_3O^+) = x_f$$

$$[H_3O^+]_f \cdot V = x_f$$

$$x_f = 10^{-pH} \cdot V = 10^{-3,9} \cdot 100 \cdot 10^{-3}$$

$$x_f = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

لدينا من جدول التقدم

ومنه:

ومنه:

إذن:

مثال 02:

قياس الناقلية النوعية σ لمحلول مائي لغاز النشادر NH_3 حجمه $V = 50 \text{ mL}$ وتركيزه المولي $C = 10^{-2} \text{ mol/L}$ أعطى القيمة $\lambda_{NH_4^+} = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 / \text{mol}$ و $\lambda_{OH^-} = 19,2 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 / \text{mol}$ يعطى: $\sigma = 10,9 \text{ mS/m}$.

(س) أحسب قيمة x_{max} و x_f .

(ج)

حالة الجملة	التقدم x	$NH_3_{aq} + H_2O_l = NH_4^+_{aq} + OH^-_{aq}$			
ح. ابتدائية	0	$C.V$	بوفرة	0	0
ح. انتقالية	x	$C.V - x$		x	x
ح. نهائية	x_f	$C.V - x_f$		x_f	x_f

* حساب x_{max} :

$$C.V - x_{max} = 0$$

$$x_{max} = C.V$$

$$x_{max} = C.V = 10^{-2} \cdot 50 \cdot 10^{-3}$$

$$x_{max} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

نضع:

ومنه:

إذن:

* حساب x_f :

$$\sigma = [NH_4^+]_f \cdot \lambda_{NH_4^+} + [OH^-]_f \cdot \lambda_{OH^-}$$

$$[NH_4^+]_f = [OH^-]_f = \frac{x_f}{V}$$

لدينا:

من جدول التقدم

$$\sigma = \frac{x_f}{V} (\lambda_{NH_4^+} + \lambda_{OH^-}) \quad \text{ومنه:}$$

$$x_f = \frac{\sigma \cdot V}{\lambda_{NH_4^+} + \lambda_{OH^-}} \quad \text{ومنه:}$$

$$x_f = \frac{19,2 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-6}}{7,4 \cdot 10^{-3} + 19,2 \cdot 10^{-3}} \quad \text{ومنه:}$$

$$x_f = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \quad \text{إذن:}$$

ب - نسبة التقدم النهائي:

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

تعطى نسبة التقدم τ_f بالعلاقة:

إذا كان:

- $\tau_f = 1$: التفاعل تام
- $\tau_f < 1$: التفاعل غير تام

يمكن كتابة عبارة τ_f بالشكل:

$$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C}$$

$$\tau_f = \frac{[OH^-]_f}{C}$$

• في حالة محلول حمضي

• في حالة محلول أساسي

مثال: حساب قيمة τ_f في المثال 01 السابق:

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} \quad \text{لدينا:}$$

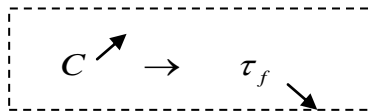
$$\tau_f = \frac{1,26 \cdot 10^{-5}}{10^{-4}} \quad \text{ومنه:}$$

$$\tau_f = 0,126 \quad \text{إذن:}$$

بما أن: $\tau_f < 1$ فإن التفاعل غير تام أي أن الحمض CH_3COOH هو حمض ضعيف

ج- علاقة النسبة النهائية للتقدم بالحالة الابتدائية

كلما زادت قيمة التركيز المولي الابتدائي C كلما نقصت قيمة τ_f (علاقة عكسية)



4- حالة توازن جملة كيميائية

1.4 كسر التفاعل

من أجل تفاعل نمذج بالمعادلة الكيميائية التالية $aA + bB = cC + dD$

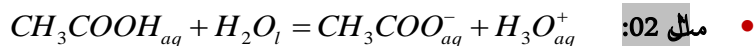
$$Q_r = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{يعطى كسر التفاعل } Q_r \text{ بالشكل:}$$

Q_r دون وحدة

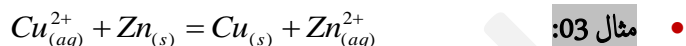
$$Q_{ri} = \frac{[C]_i^c [D]_i^d}{[A]_i^a [B]_i^b} \quad \text{كسر التفاعل الابتدائي}$$

* اصطلاحات في كتابة Q_r :

$$Q_r = \frac{[CH_3COO^-][HCOOH]}{[CH_3COOH][HCOO^-]}$$



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

يؤخذ اصطلاحاً: $[H_2O] = 1 \text{ mol/L}$ (لأنه مذيب)

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

• يؤخذ اصطلاحاً: تركيز الأنواع الكيميائية الصلبة مساوية لـ 1 mol/L 2.4. علاقة كسر التفاعل Q_r بتقدم التفاعل x .

ليكن التفاعل الممنهج بالمعادلة الكيميائية:

حالة الجملة	التقدم x	$CH_3COOH_{aq} + H_2O_l = CH_3COO^-_{aq} + H_3O^+_{aq}$			
ح. ابتدائية	0	$C.V$	بوفرة	0	0
ح. انتقالية	x	$C.V - x$		x	x
ح. نهائية	x_f	$C.V - x_f$		x_f	x_f

من جدول التقدم لدينا: $[CH_3COOH] = \frac{CV - x}{V}$ و $[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = \frac{x}{V}$

$$Q_r = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{\frac{CV - x}{V}}$$

ومنه:

$$Q_r = \frac{x^2}{V(CV - x)}$$

إذن:

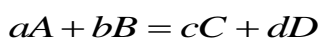
• خلال تفاعل كيميائي:

يتغير تقدم التفاعل x من القيمة 0 إلى القيمة النهائية x_f ، فيتغير كسر التفاعل Q_r من القيمة الابتدائية Q_{ri} إلى القيمة النهائية Q_{rf} .

$$\begin{cases} x : 0 \rightarrow x_f \\ Q_r : Q_{ri} \rightarrow Q_{rf} \end{cases}$$

3.4. ثابت التوازن

من أجل تفاعل ممنهج بالمعادلة الكيميائية التالية



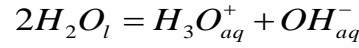
$$K = \frac{[C]_f^c [D]_f^d}{[A]_f^a [B]_f^b}$$

يعطى ثابت التوازن K بالعلاقة:

- ثابت التوازن K يمثل قيمة كسر التفاعل في الحالة النهائية ($K = Q_{rf}$)
- ثابت التوازن K يخص تفاعل معين، و هو لا يتعلق إلا بدرجة الحرارة.
- ثابت التوازن K لا يتعلق بالتراكيز الابتدائية C .

5- التفاعلات حمض - أساس

1.5. التشرذ الذاتي للماء



$$K = K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

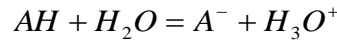
$$K_e = 10^{-14}$$

عند الدرجة $25^\circ C$:

$$pK_e = -\log K_e = 14$$

يعطى:

2.5. ثوابت الحموضة

أ. ثابت الحموضة K_a للثنائية $acide / base$ يمثل K_a ثابت توازن تفاعل الصفة الحمضية للثنائية AH / A^- مع الماء

$$K_a = \frac{[A^-]_f [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$$

* ثابت الحموضة K_a يخص الثنائية AH / A^- و لا يتعلق إلا بدرجة الحرارة

مثال:

$$K_a(CH_3COOH / CH_3COO^-) \approx 1,6 \cdot 10^{-5} \quad \text{عند } 25^\circ C$$

ملاحظة 01:

تسمح قيم K_a بمقارنة قوة الأحماض الضعيفة و قوة الأسس الضعيفة، حيث:- كلما كان K_a أكبر كان الحمض أقوى (أي الأساس أضعف) و العكس

مثال:

$$K_a(CH_3COOH / CH_3COO^-) \approx 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a(HCOOH / HCOO^-) \approx 1,6 \cdot 10^{-4}$$

ومنه: - الحمض $HCOOH$ أقوى من الحمض CH_3COOH .- الأساس $HCOO^-$ أضعف من الأساس CH_3COO^-

ملاحظة 02:

يمكن مقارنة قوة الأحماض و الأسس باستعمال قيمة الـ pH في حالة تساوي التراكيز المولية للمحاليل المائية لها، حيث- كلما كانت قيمة الـ pH أقل كلما كان الحمض أقوى (أو الأساس أضعف)ب. الثابت pK_a للثنائية $acide / base$

$$pK_a = -\log K_a$$

يعطى بالعلاقة:

$$K_a = 10^{-pK_a}$$

أو:

ملاحظة:

تسمح كذلك قيم الـ pK_a بمقارنة قوة الأحماض و الأسس الضعيفة، حيث:- كلما كان pK_a أكبر كان الحمض أضعف (أي الأساس أقوى) و العكس* قيم الـ pK_a لبعض الثنائيات.

الثنائية $acide / base$	قيمة الـ pK_a
$HCOOH / HCOO^-$	3,8
CH_3COOH / CH_3COO^-	4,8
$C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$	4,2
NH_4^+ / NH_3	9,2

عند: $25^\circ C$

ج. الثنائيتان *acide / base* للماء

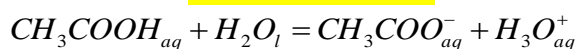
H_2O / OH^-	H_3O^+ / H_2O
$Ka = 10^{-14}$	$Ka = 1$
$pKa = 14$	$pKa = 0$

عدد: $25^\circ C$

3.5. علاقة ثابت التوازن بثباتي الحموضة للثنائيتين المشاركتين في التفاعل

حالة حمض ضعيف في الماء

مثال 01:



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

لدينا:

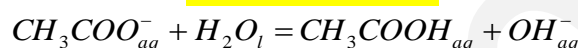
$$K = Ka$$

ومنه:

حيث: Ka هو ثابت الحموضة للثنائية CH_3COOH / CH_3COO^-

حالة أساس ضعيف في الماء

مثال 02:



$$K = \frac{[CH_3COOH]_f [OH^-]_f}{[CH_3COO^-]_f}$$

نضرب البسط و المقام في $[H_3O^+]_f$

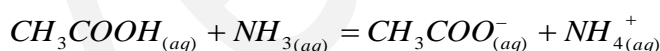
$$\frac{1}{Ka}$$

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

فتصبح العلاقة

$$K = \frac{Ke}{Ka}$$

إذن:

حيث: Ka هو ثابت الحموضة للثنائية CH_3COOH / CH_3COO^- 

مثال 03:

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

لدينا:

 Ka_1 نضرب البسط و المقام في $[H_3O^+]_f$

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

فتصبح العلاقة

$$\frac{1}{Ka_2}$$

$$K = \frac{Ka_1}{Ka_2}$$

إذن:

حيث: Ka_1 هو ثابت الحموضة للثنائية CH_3COOH / CH_3COO^- و: Ka_2 هو ثابت الحموضة للثنائية NH_4^+ / NH_3

ملاحظة:

- نعتبر أن التفاعل تام إذا كانت قيمة ثابت التواز: $K > 10^4$.

4.5. علاقة أندرسون

يمكن كتابة العلاقة بين pH لمحلول مائي و pKa الثنائية AH / A^- بالعبارة:

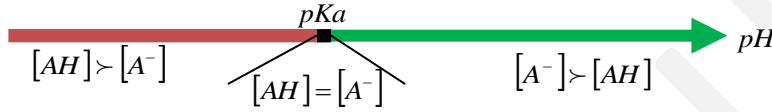
$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$$

- مجال تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية للثنائية AH / A^- .

تبرز علاقة أندرسون ثلاث حالات

الصفة الحمضية متغلبة AH	$pH < Ka$	الحالة 01
لا توجد صفة غالبية	$pH = Ka$	الحالة 02
الصفة الأساسية متغلبة A^-	$pH > Ka$	الحالة 03

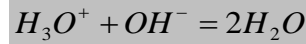
- مخطط مجال التغلب للثنائية AH / A^- .

6- المعايرة الـ pH مترية

تهدف المعايرة إلى تعيين كمية مادة نوع كيميائي (تركيز محلول مجهول)

1.6. معايرة حمض قوي بأساس قوي

معايرة محلول حمض كلور الماء ($H_3O^+ + Cl^-$) بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ($Na^+ + OH^-$).



1. معادلة التفاعل:

$$C_a V_a = C_b V_{bE}$$

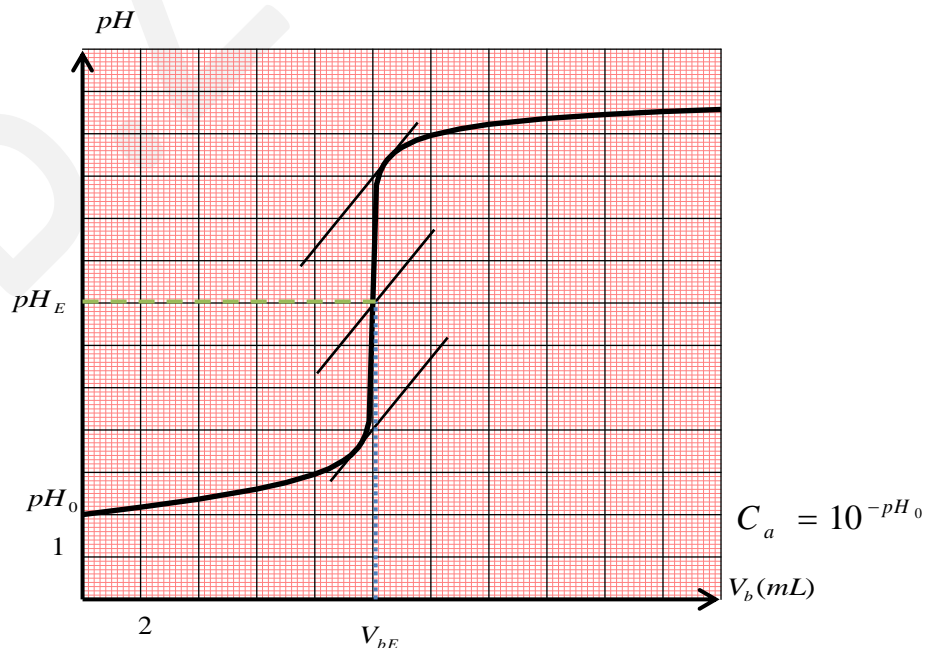
2. عند نقطة التكافؤ:

- تركيز شوارد OH^- عند نقطة التكافؤ:

$$[OH^-] = \frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}}$$

- طبيعة المحلول عند نقطة التكافؤ: معتدل لأن: $pH_E = 7$

- الكاشف الملون المناسب: أزرق البروموتيمول لأن pH_E محتواة في مجال تغيره اللوني $[6,6 - 7,6]$.



2.6. معايرة أساس قوي بحمض قوي

معايرة محلول هيدروكسيد الصوديوم ($Na^+ + OH^-$) بمحلول حمض كلور الماء ($H_3O^+ + Cl^-$).



1. معادلة التفاعل:

$$C_b V_b = C_a V_{aE}$$

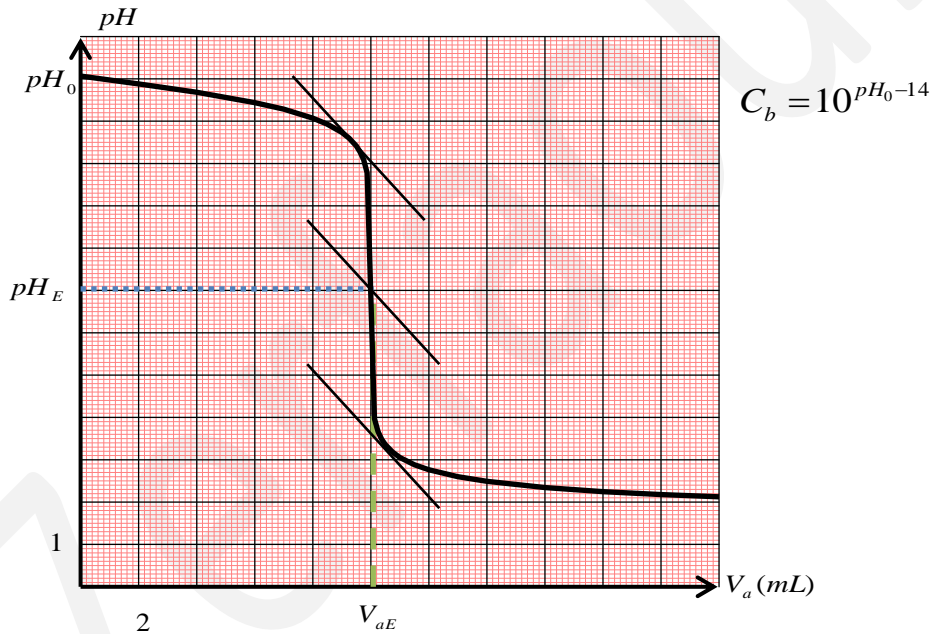
2. عند نقطة التكافؤ:

- تركيز شوارد Cl^- عند نقطة التكافؤ:

$$[Cl^-] = \frac{C_a V_{aE}}{V_b + V_{aE}}$$

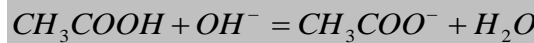
- طبيعة المحلول عند نقطة التكافؤ: معتدل لأن: $pH_E = 7$

- الكاشف الملون المناسب: أزرق البروموتيمول لأن pH_E محتواة في مجال تغيره اللوذي $[6 - 7,6]$.



3.6. معايرة حمض ضعيف بأساس قوي

معايرة محلول حمض الإيثانويك CH_3COOH بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ($Na^+ + OH^-$).



1. معادلة التفاعل:

$$C_a V_a = C_b V_{bE}$$

2. عند نقطة التكافؤ:

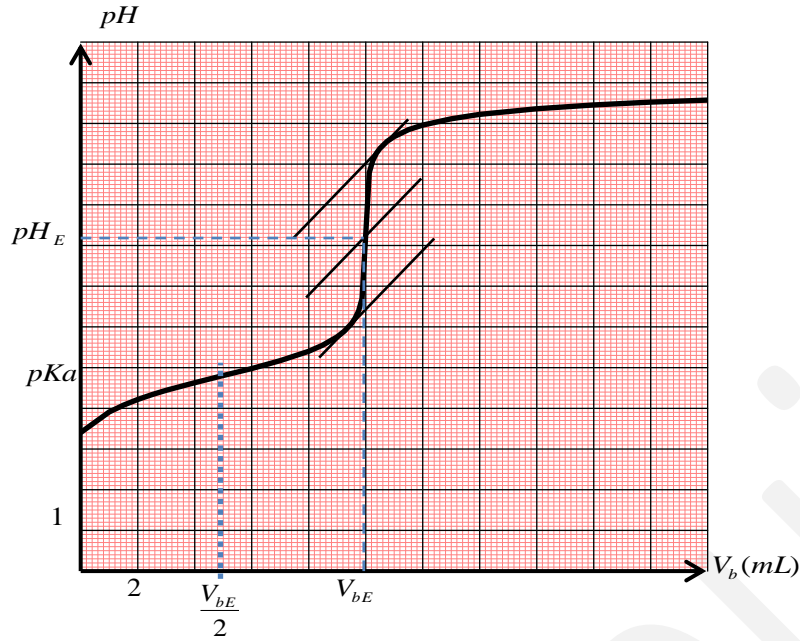
3. طبيعة المحلول عند نقطة التكافؤ: أساسي لأن: $pH_E > 7$

- الكاشف الملون المناسب: الفينول فتالين لأن pH_E محتواة في مجال تغيره اللوذي $[8,2 - 10]$.

4. عند نقطة نصف التكافؤ: $pH = pKa(CH_3COOH / CH_3COO^-)$

- تركيز شوارد OH^- عند نقطة نصف التكافؤ:

$$[OH^-] = \frac{C_b \frac{V_{bE}}{2}}{V_a + \frac{V_{bE}}{2}}$$



4.6. معايرة أساس ضعيف بحمض قوي

معايرة محلول مائي لغاز النشادر NH_3 بمحلول حمض كلور الماء $(H_3O^+ + Cl^-)$.

5. معادلة التفاعل: $NH_3 + H_3O^+ = NH_4^+ + H_2O$

6. عند نقطة التكافؤ: $C_b V_b = C_a V_{aE}$

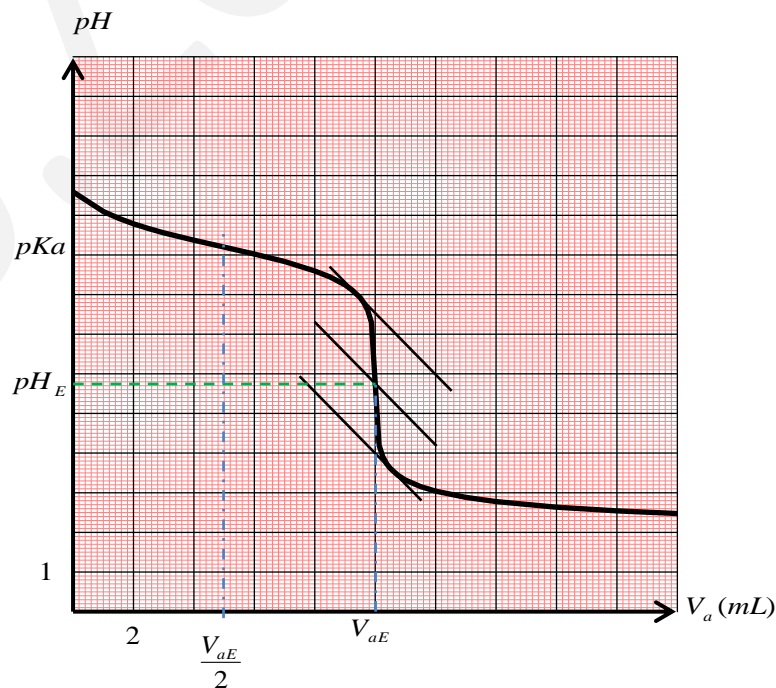
7. طبيعة المحلول عند نقطة التكافؤ: حمضي لأن: $pH_E < 7$

الكاشف الملون المناسب: أحمر الميثيل لأن pH_E محتواة في مجال تغيره اللوني $[4,4 - 6,2]$.

8. عند نقطة نصف التكافؤ: $pH = pKa(NH_4^+ / NH_3)$

تركيز شوارد Cl^- عند نقطة نصف التكافؤ:

$$[Cl^-] = \frac{C_a \frac{V_{aE}}{2}}{V_b + \frac{V_{aE}}{2}}$$



بالتوفيق في امتحان شهادة البكالوريا

الأستاذ: زرفاوي بلال