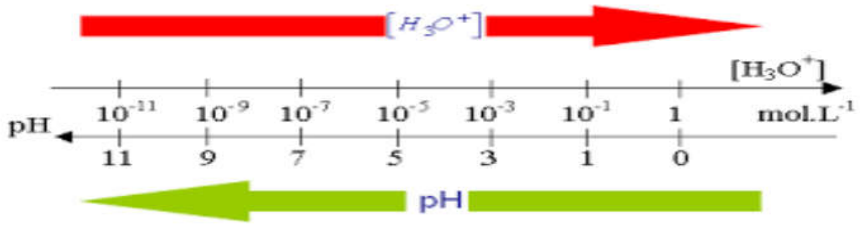
المستوى : السنة الثالثة ثانوي علوم تجريبية	الموضوع : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن	الأستاذ : مداسي عبد الحميد

I – pH محلول مائي

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

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

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



- عند $25°C$ 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 $25°C$ $Ke = 10^{-14}$

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 تقريبي
الارتياب $\Delta pH = 1$



قياس دقيق
الارتياب $\Delta pH = 0,05$

II – تأثير حمض و أساس على الماء

1- حمض قوي وحمض ضعيف :

- حمض قوي : هو الحمض الذي يتشرد كليا 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) : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2}\ mol/l$ أي : $[H_3O^+] = C$

إذن HCl **يتشرد كليا في الماء فهو حمض قوي .**

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

مثال : نعتبر محلول (S) لحمض الإيثانويك CH_3COOH تركيزه المولي $C = 10^{-2}mol/l$ 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) : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3.4} = 3.9 \times 10^{-4}\ mol/l$ أي : $[H_3O^+] < C$

إذن CH_3COOH **يتشرد جزئيا في الماء فهو حمض ضعيف .**

2- أساس قوي و أساس ضعيف :

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

- **مثال :** نعتبر محلول (S) لماءات الصوديوم $(Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)})$ تركيزه المولي $C = 10^{-2}mol/l$ عند درجة $25°C$ وله pH=12 .

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

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

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

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

- **مثال :** نعتبر محلول (S) لمثيل أمين $CH_3NH_2\ _{(aq)}$ تركيزه المولي $C = 10^{-2}mol/l$ عند درجة $25°C$ 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) : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-10.8}\ mol/l$

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

إذن CH_3NH_2 **ينحل جزئيا 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 والتقدم 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 :

$$aA + bB = cC + dD$$

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

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 :

$$aA + bB = cC + dD$$

يعرف ثابت التوازن K بالعبارة : $K = Q_{rf} = \frac{[C]_f^c \times [D]_f^d}{[A]_f^a \times [B]_f^b}$

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 $x_{max} = C.V$.

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

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

إذن : **تتعلق نسبة التقدم النهائي بالحالة الابتدائية للجمل 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 : $\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C} \Longleftarrow [H_3O^+]_f = \tau_f . C$

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

ومنه : $[AH]_f = C(1 - \tau_f)$.

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

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

IV – التحولات (حمض-أساس)

1- تشرد الذاتي للماء :

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

$H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$ ثابت التوازن الموافق لمعادلة التفاعل : $K_e = [H_3O^+] \times [OH^-]$

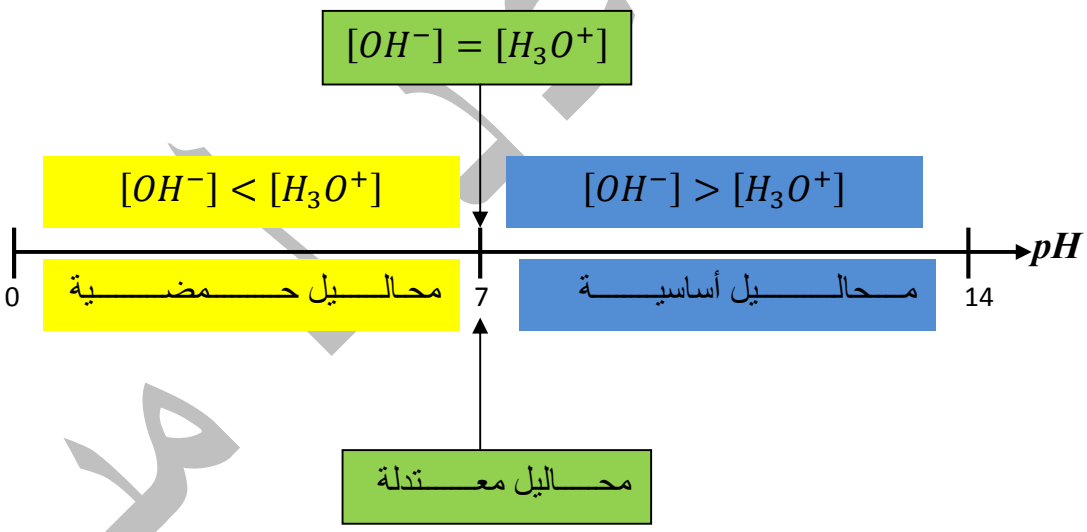
- ملاحظة : يعرف الـ pK_e بالعلاقة : $pK_e = -logK_e$.

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

2- سـلم 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°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 : $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$

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

- تعريف الـ pK_a :

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

- 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 a أكبر فكان الأساس أقوى و الحمض المرافق له أضعف .

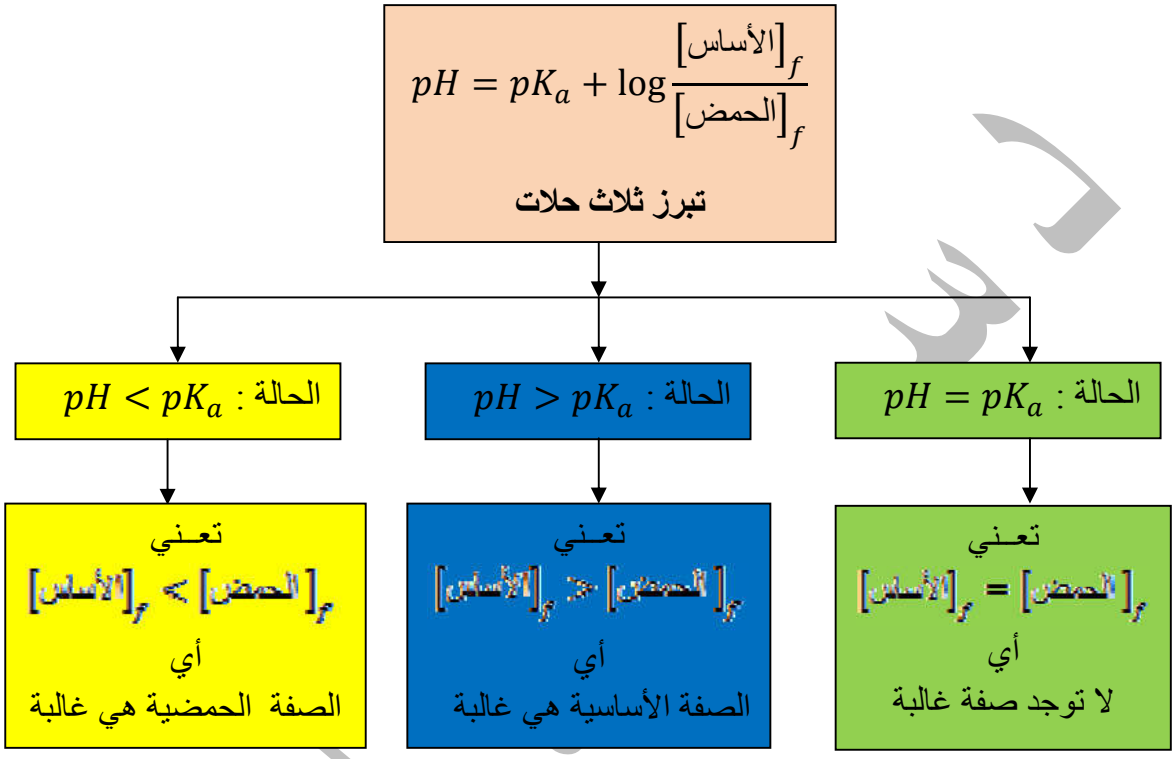
- العلاقة بين pH و pK_a :

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

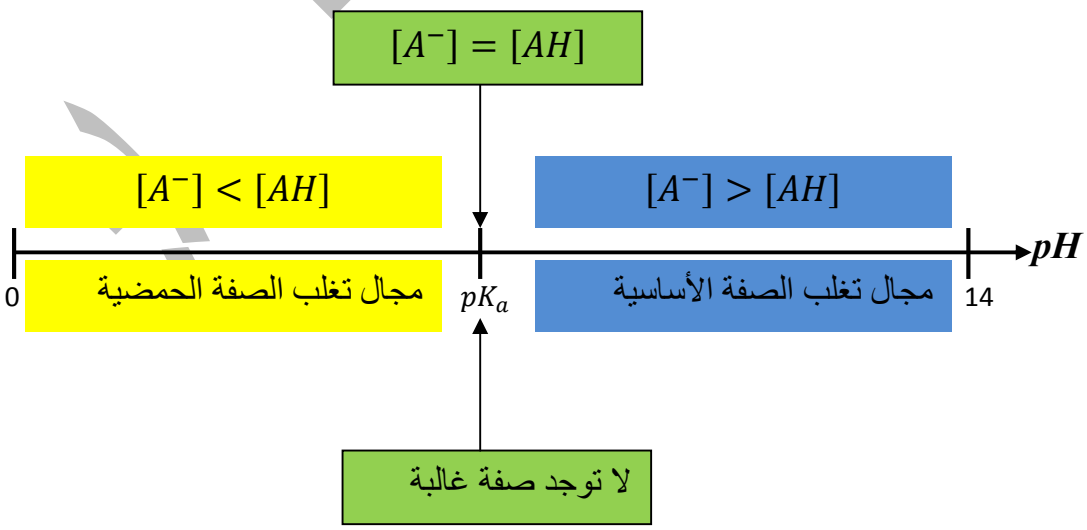
$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{الأساس}]_f}{[\text{الحمض}]_f}$$

4- مجال التغلب :

- مجالات تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية لثنائية :

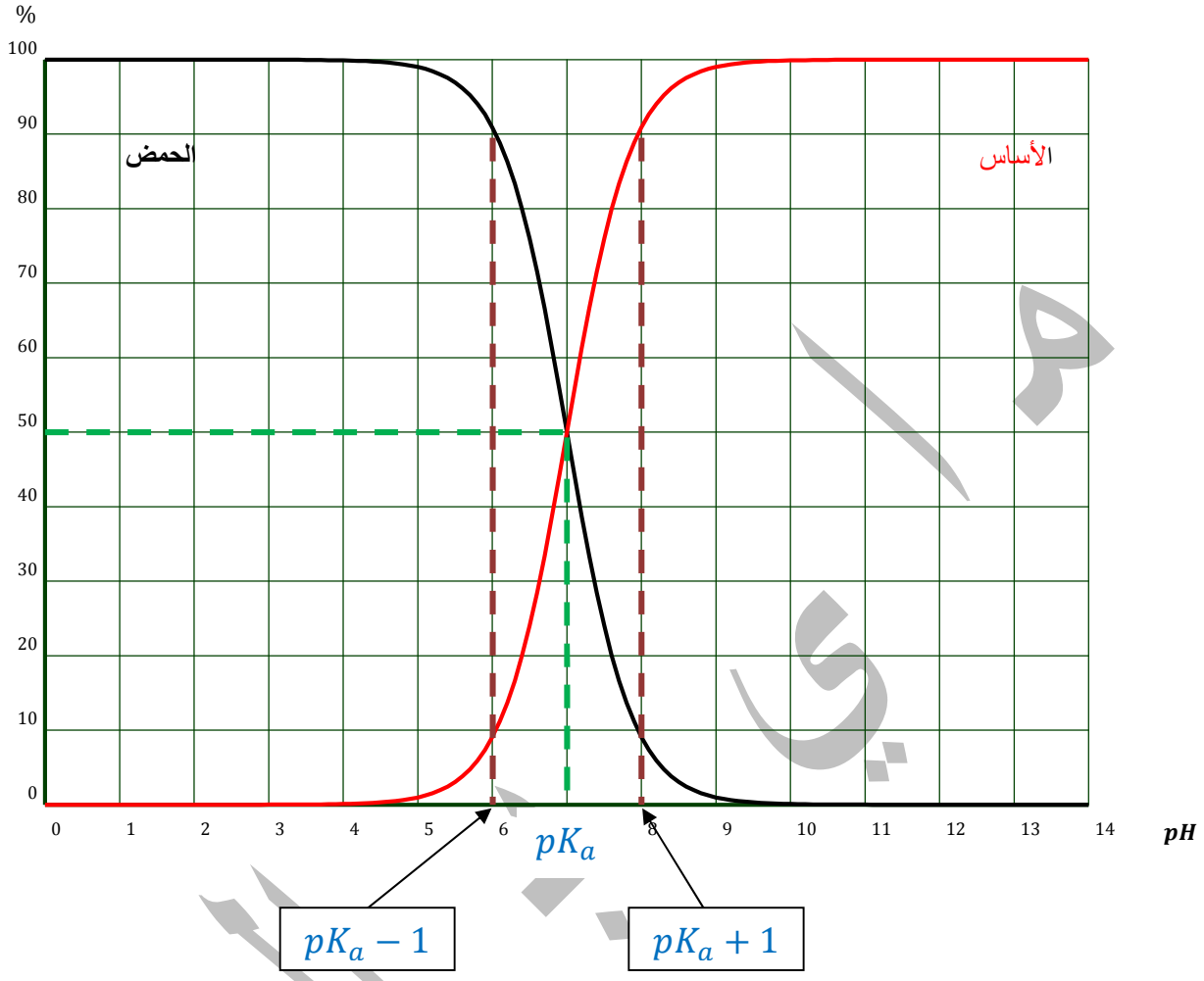


- مخطط مجالات التغلب : في الثنائية (أساس/حمض)



- 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) .

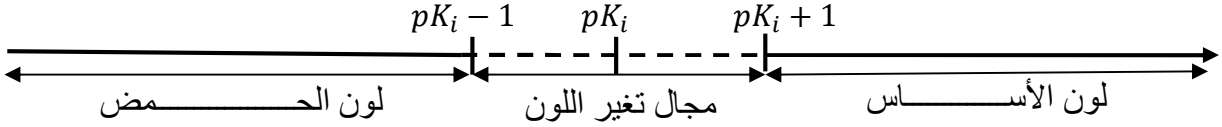
معادلة تفاعل كاشف ملون مع الماء : $HIn_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + In^-_{(aq)}$

- 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 I^- 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 بـ : مجال تغير اللوني .



- بعض الكواشف ومجال التغير اللوني لها :

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

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 قوي بأساس قوي :

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

1- التركيب التجريبي وخطوات العمل :

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



التركيب التجريبي للمعايرة

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

3- رسم المنحنى : الشكل -1-

- تعين نقطة التكافؤ : تعين 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 .

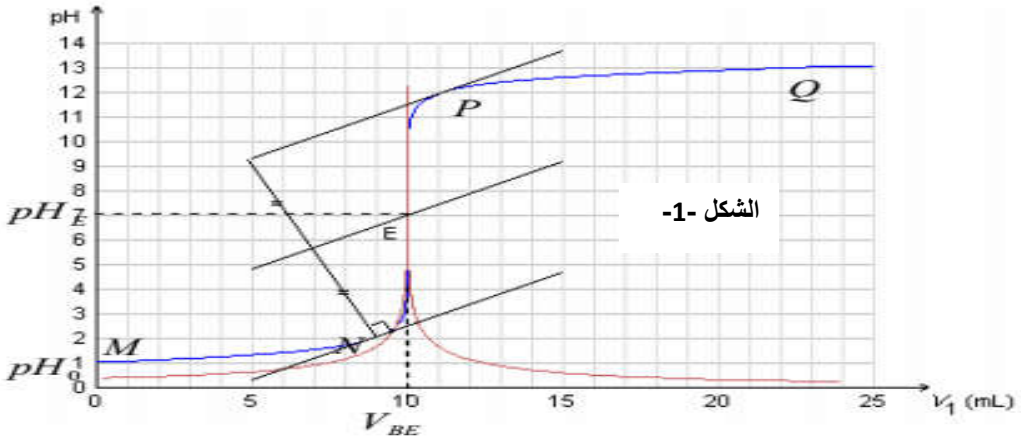
5- الكاشف الأنسب لكشف عن التكافؤ : هو الذي يشمل مجال تغير لونه نقطة التكافؤ أي : **أزرق البروموتيمول** $[6 - 7.6]$.

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 :

$$[H_3O^+] = 10^{-7} mol/l$$
$$[OH^-] = 10^{-7} mol/l$$
$$[Na^+] = \frac{C_B.V_{BE}}{V_A+V_{BE}}$$
$$[Cl^-] = \frac{C_A.V_A}{V_A+V_{BE}}$$



الشكل -1-

ب- معايرة حمض ضعيف بأساس قوي :

مثال : معايرة (CH_3COOH) بواسطة (Na^+, OH^-)

1- التركيب التجريبي وخطوات العمل :

البروتوكول التجريبي : - الوسائل و الأدوات ، المواد الكيميائية .

- طريقة العمل

- القياسات ، الرسم التخطيطي .



التركيب التجريبي للمعايرة

2- معادلة التفاعل :

$$CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

3- رسم المنحنى : الشكل -2-

- تعين نقطة التكافؤ : تعين 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 .

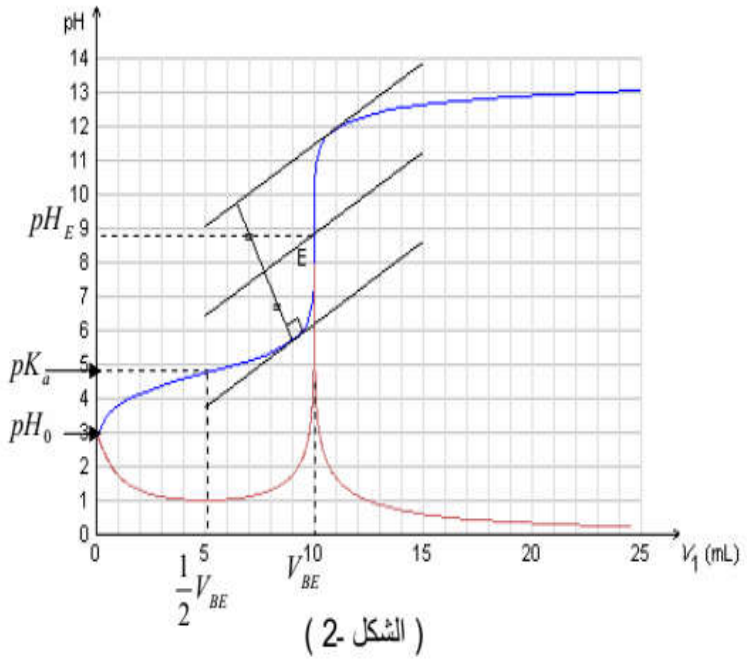
ملاحظة : pH_0 هي قيمة pH المحلول الحمضي قبل إضافة المحلول أساسي .

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

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 : $H_3O^+, OH^-, Na^+, CH_3COOH, CH_3COO^-$ تركيزها :



(الشكل -2)

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 .



التركيب التجريبي للمعايرة

2- معادلة التفاعل :

3- رسم المنحنى : الشكل -3-

- تعين نقطة التكافؤ : تعين 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 .

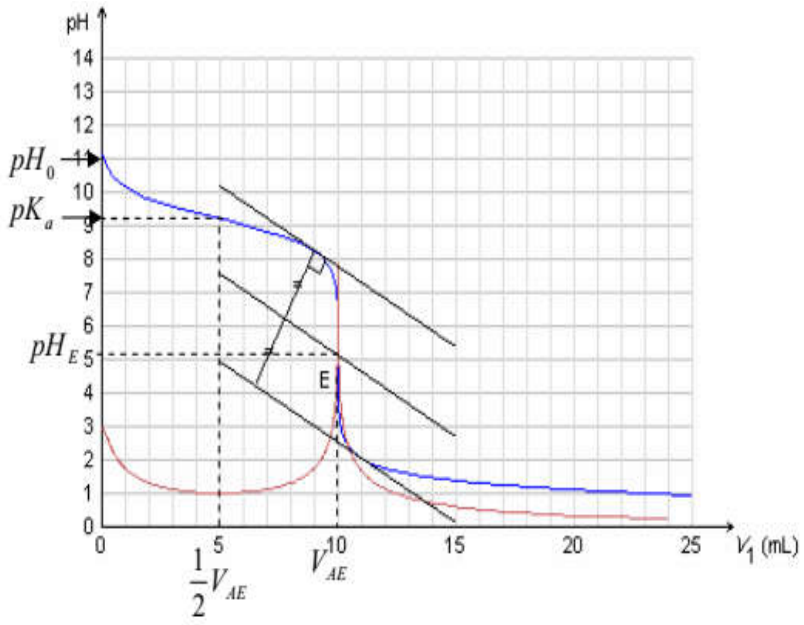
ملاحظة : pH_0 هي قيمة pH المحلول الأساسي قبل إضافة المحلول الحمضي .

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 :



(الشكل 3-)

عند نقطة التكافؤ

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

عند نقطة نصف التكافؤ

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

- حيث V حجم الحمض المضاف عند نصف التكافؤ .