

ملتمه الهلطة

تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن

I / pH محلول مائي

1. تعريفه
2. قياسه

II / تأثير حمض و أساس على الماء

1. حمض قوى و حمض ضعيف
2. أساس قوى و أساس ضعيف
3. أمثلة من الحياة اليومية

III / تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن

1. مقارنة التقدم النهائي و التقدم الأعظمي :
- النسبة النهائية τ_f للتقدم
2. مفهوم حالة التوازن
3. كسر التفاعل Q_r
4. ثابت التوازن K
5. تأثير الحالة الابتدائية للجملة على حالة التوازن

III / التحولات (حمض - أساس)

1. التشرذ الذاتي للماء
 2. سلم الـ pH
 3. ثابتا الحموضة : K_a و pK_a
 4. مجال التغلب :
 5. المعايرة الـ pH متريّة
- تطبيق على الكواشف الملونة : مجال التغير اللوني

ملخص الوحدة

تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن

pH / I محلول مائي

1. تعريفه

من أجل المحاليل الممددة (المخففة)

فإن الـ pH يعرف بالعلاقة :

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

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} (mol.L^{-1})$$

هذه العلاقة تكافئ :

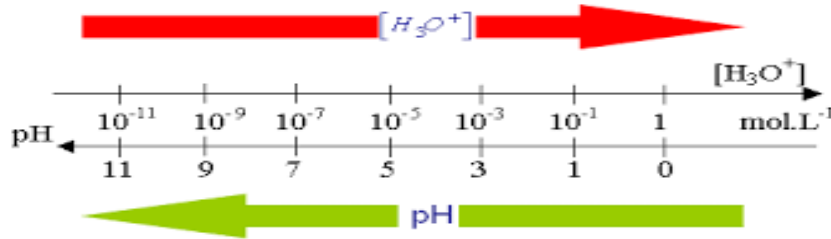
مثال 1

من أجل محلول مائي (S_1) لكلور الهيدروجين حيث : $[H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-2} mol/L$ ، نحصل على : $pH = 2$

مثال 2

من أجل محلول مائي (S_2) لحمض الإيثانويك حيث : $[H_3O^+] = 3,98 \times 10^{-3} mol/L$ ، نحصل على : $pH = 2,4$

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



عند $25^0 C$ ، المحاليل المعتدلة لها $pH = 7$ ، المحاليل الحمضية لها $pH < 7$ والمحاليل الأساسية لها $pH > 7$ يعرف الجداء الشاردي للماء Ke في المحاليل المائية كما يلي :

عند $25^0 C$: $Ke = 10^{-14}$

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

2. قياسه

من أجل قياس pH محلول، يمكن استعمال :

- جهاز قياس pH إذا كان القياس يتطلب دقة.

- ورق pH (أو كاشف ملون) إذا كان القياس تقريبي ولا يتطلب دقة عالية.



قياس دقيق
الارتياب $\Delta pH = 0,05$

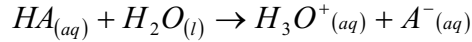


قياس تقريبي
الارتياب $\Delta pH = 1$

III / تأثير حمض و أساس على الماء

1. حمض قوى و حمض ضعيف

الحمض القوي : هو الحمض الذي يتشرد كلياً في الماء.



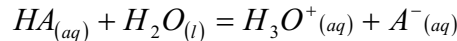
مثال : نعتبر محلول (S) لكلور الهيدروجين HCl تركيزه المولي $C = 10^{-2} mol / L$ وله $pH = 2$.

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

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

إذا HCl يتشرد كلياً في الماء فهو حمض قوى.

الحمض الضعيف : هو الحمض الذي يتشرد جزئياً في الماء.



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. ($CH_3COOH_{(l)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$)

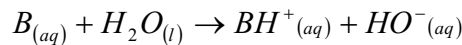
لدينا في المحلول (S) : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,4} = 3,98 \times 10^{-4} mol / L$ أي $[H_3O^+] < C$

إذا CH_3COOH يتشرد جزئياً في الماء فهو حمض ضعيف.



2. أساس قوى و أساس ضعيف

الأساس القوي : هو الأساس الذي يتشرد كلياً في الماء.



مثال : نعتبر محلول (S) لماءات الصوديوم ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) تركيزه المولي $C = 10^{-2} mol / L$ عند الدرجة $25^0 C$

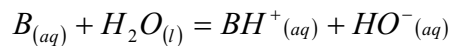
وله $pH = 12$.

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

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

إذا $NaOH$ ينحل كلياً في الماء فهو أساس قوى.

الأساس الضعيف : هو الأساس الذي يتشرد جزئياً في الماء.



مثال : نعتبر محلول (S) لمثيل أمين (CH_3NH_2) تركيزه المولي $C = 10^{-2} mol / L$ عند الدرجة $25^0 C$

وله $pH = 10,8$.

- نقارن بين $[HO^-]$ و C في المحلول. ($CH_3NH_{2(aq)} + H_2O_{(l)} = HO^-_{(aq)} + CH_3NH^+_{3(aq)}$)

لدينا في المحلول (S) : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-10,8} mol / L$ ومنه $[HO^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-10,8}} = 6,3 \times 10^{-4} mol / L$ أي $[HO^-] < C$

إذا CH_3NH_2 يتشرد 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 أو τ_f هي النسبة بين التقدم النهائي x_f و التقدم الأعظمي x_{\max}

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

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

- التقدم الأعظمي x_{\max} لتحول كيميائي هو قيمة التقدم بفرض أن التحول تام.

ملاحظة : - إذا كان $\tau = 1$ فإن التفاعل تام.

- إذا كان $\tau < 1$ فإن التفاعل غير تام.

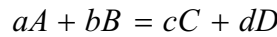
2. مفهوم حالة التوازن

في تحول كيميائي لجملة، إذا كانت المتفاعلات و النواتج متواجدة في الحالة النهائية بكميات ثابتة فإن الجملة في حالة توازن. (أي أن تراكيز المتفاعلات و تراكيز النواتج تبقى ثابتة مهما كان الزمن).

3. كسر التفاعل Q_r

إن كسر التفاعل Q_r مقدار يميز الجملة الكيميائية و هي في حالة ما.

من أجل التفاعل ذي المعادلة :



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

يعرف كسر التفاعل Q_r بالعلاقة :

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 و الرواسب و الغازات غير المنحلة لا توضع في عبارة Q_r .

أمثلة :

- انحلال حمض الإيثانويك في الماء : $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$

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

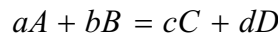
- صفيحة من النحاس في محلول نترات الفضة : $Cu_{(s)} + 2Ag^+_{(aq)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(s)}$

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

4. ثابت التوازن K

ثابت التوازن هو قيمة كسر التفاعل عند حالة توازن (الحالة النهائية)

من أجل تفاعل في وسط مائي :



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

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

- ثابت التوازن يتأثر بدرجة الحرارة.

- النسبة النهائية لتقدم التفاعل و الحالة الابتدائية :

- النسبة النهائية لتقدم التفاعل و ثابت التوازن :

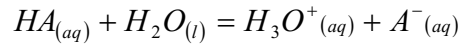
النسبة النهائية لتقدم التفاعل تتعلق بثابت التوازن

73

3. ثابت الحموضة : K_a و pK_a

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

إن ثابت التوازن K الموافق لمعادلة تفاعل الحمض HA مع الماء



يسمى ثابت الحموضة K_a للثنائية (HA/A^-) :

$$K_a = K = \frac{[H_3O^+]_f \cdot [A^-]_f}{[HA]_f}$$

- تعريف pK_a :

يعرف pK_a للثنائية HA/A^- كالتالي :

$$K_a = 10^{-pK_a} \text{ ويعني } pK_a = -\log K_a$$

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 :

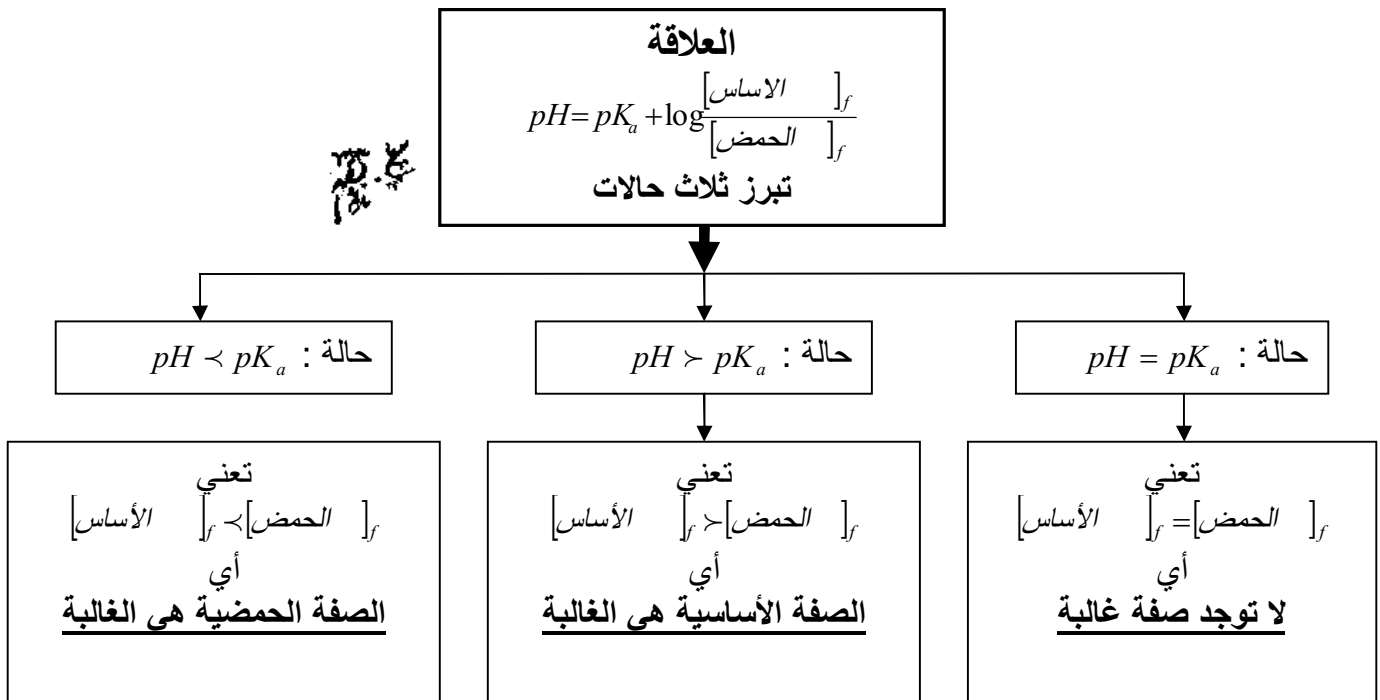
من أجل كل ثنائية (أساس / حمض) :

نستنتج العلاقة التالية :

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

4. مجال التغلب

- مجالات تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية لثنائية



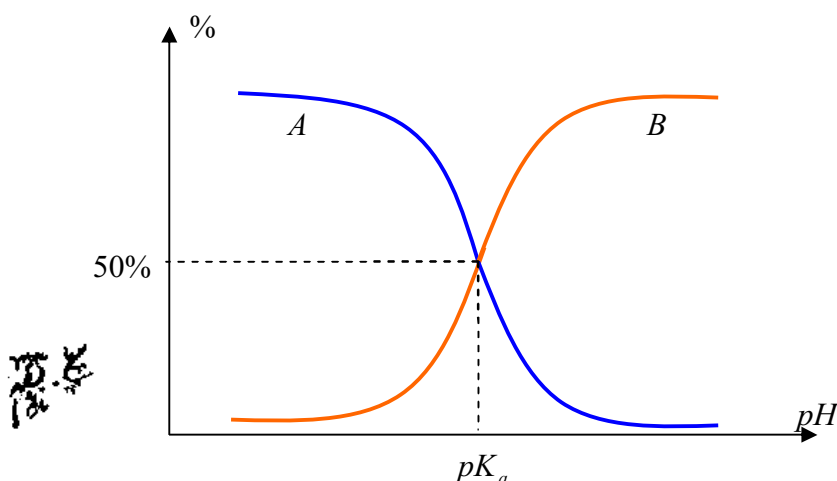
- مخطط مجالات التغلب

في ثنائية حمض - أساس (نرمل لها في الحالة العامة بـ A/B) حيث B هي الصفة الأساسية و A هي الصفة الحمضية ، يكون مخطط مجالات التغلب كما يلي :

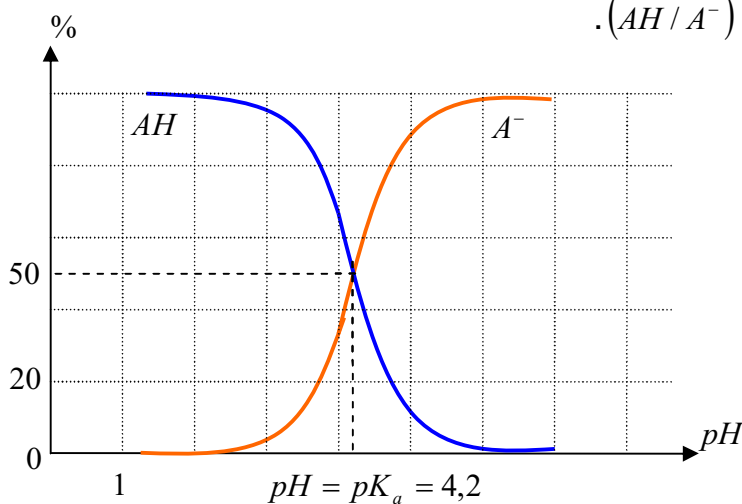


- مخطط توزيع الصفة الغالبة

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



مثال: مخطط توزيع الصفة الغالبة للثنائية $(C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-)$ نرمل لها اختصارا بـ (AH / A^-) .



- تطبيق على الكواشف الملونة : مجال التغير اللوني

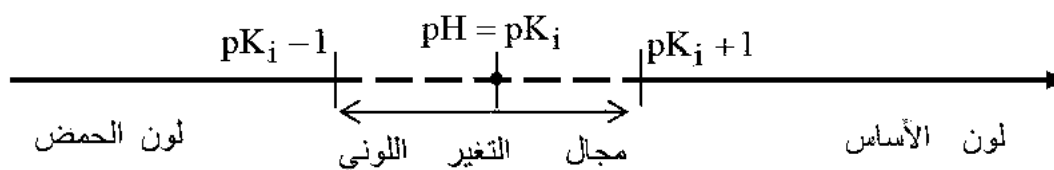
الكاشف الملون عبارة عن ثنائية (أساس / حمض) حيث الصفة الحمضية و الصفة الأساسية ليس لهما نفس اللون يرمز للثنائية : HIn / In^-

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

ملاحظة : إن لون محلول يتعلق بالنسبة $R = \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f}$ وبالتالي بقيمة pH ، وفق العلاقة : $pH = pK_i + \log \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f}$

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

- إذا كان $R < \frac{1}{10}$ فإن الصفة HIn تشكل أغلبية، أي أن 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 التغير اللوني.



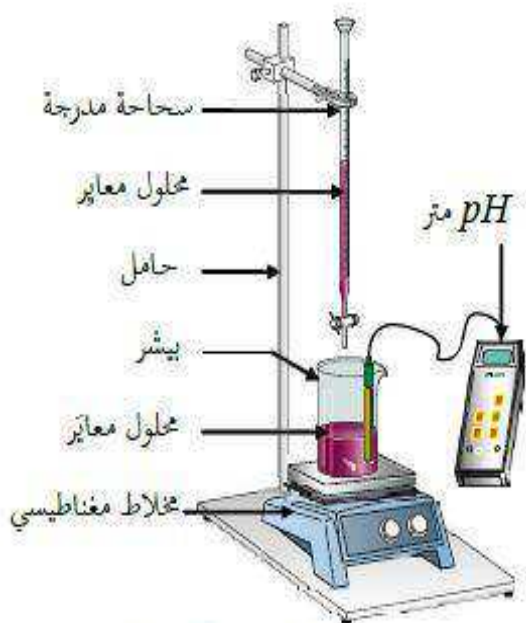
أمثلة عن بعض الكواشف ومجالات التغير اللوني لها :

لون الأساس	مجال التغير اللوني	لون الحمض	الكاشف الملون
أصفر	3,1 – 4,4	أحمر	هلياننتين
أزرق	6,0 – 7,6	أصفر	أزرق البروموتيمول
بنفسجي	8,2 – 10,0	شفاف	فينولفتالين

5. المعايرة الـ pH متريّة

- الهدف من المعايرة : - تحديد التركيز المولي للمحلول المعاير.
- متابعة مراحل المعايرة وتراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة.

المعايرة الـ pH متريّة



التركيب التجريبي للمعايرة

1/ التركيب التجريبي لعملية المعايرة و الخطوات المتبعة

2/ كتابة معادلة التفاعل

3/ رسم منحنى المعايرة وتعيين نقطة التكافؤ

4/ مناقشة منحنى المعايرة

5/ تحديد الكاشف الملون الأنسب للكشف عن التكافؤ

6/ تحديد طبيعة المزيج عند نقطة التكافؤ

7/ تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ

8/ تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة نصف التكافؤ

9/ علاقة الـ pH بـ pK_a عند نقطة نصف التكافؤ

أ/ معايرة حمض قوي بأساس قوي

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

1/ التركيب التجريبي و الخطوات المتبعة

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

- القياسات ، الرسم التخطيطي.

2/ معادلة التفاعل : $H_3O^+(aq) + OH^-(aq) = 2H_2O(l)$

3/ - رسم المنحنى : (الشكل 1-).

- تعيين نقطة التكافؤ

تعين نقطة التكافؤ بعدة طرق، نذكر 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 الأساسي.

5/ الكاشف الأنسب للكشف عن التكافؤ

هو الذي يشمل مجال تغير لونه نقطة التكافؤ

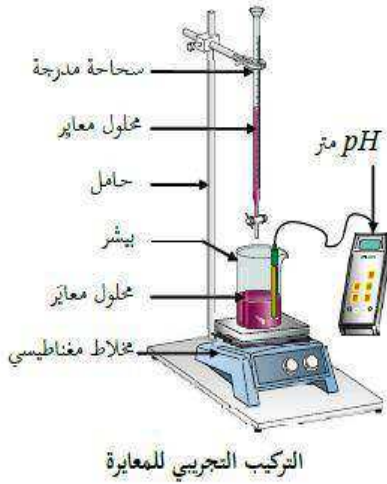
أي : أزرق البروموتيمول [6-7,6] .

6/ طبيعة المزيج عند نقطة التكافؤ

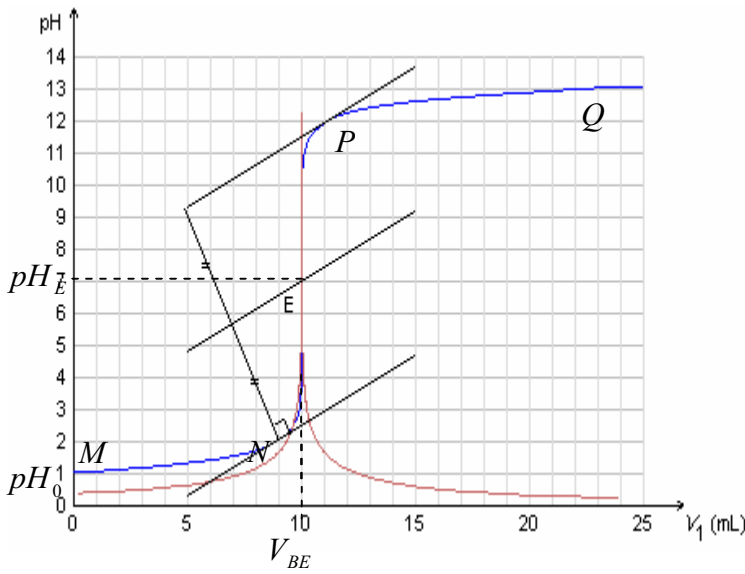
المزيج معتدل : $pH_E = \frac{1}{2} pK_e$

7/ تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ

- الأفراد الكيميائية هي : Cl^- ، Na^+ ، OH^- ، H_3O^+ .



التركيب التجريبي للمعايرة



(الشكل 1-)



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

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

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

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

ب/ معايرة حمض ضعيف بأساس قوي

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

1/ التركيب التجريبي و الخطوات المتبعة : بإتباع نفس الطريقة.

2/ معادلة التفاعل : $CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

3/ - رسم المنحني : (الشكل 2-).

- تعيين نقطة التكافؤ : بإتباع إحدى الطرق المذكورة سابقا.

4/ مناقشة منحني المعايرة : بإتباع نفس الطريقة.

5/ الكاشف الأنسب للكشف عن التكافؤ : هو الذي يشمل مجال تغير لونه نقطة التكافؤ أي : الفينولفتالين [8,2-10].

6/ طبيعة المزيج عند نقطة التكافؤ : المزيج حمضي $(pH_E > \frac{1}{2} pK_a)$.

7,8 / تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ وعند نقطة نصف التكافؤ

- الأفراد الكيميائية هي : CH_3COOH ، CH_3COO^- ، Na^+ ، OH^- ، H_3O^+

- تراكيزها عند نقطة نصف التكافؤ :

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

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

$$[Na^+] = \frac{C_B V}{V_A + V}$$

$$[CH_3COO^-] = [Na^+]$$

$$[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$$

- تراكيزها عند نقطة التكافؤ :

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

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

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

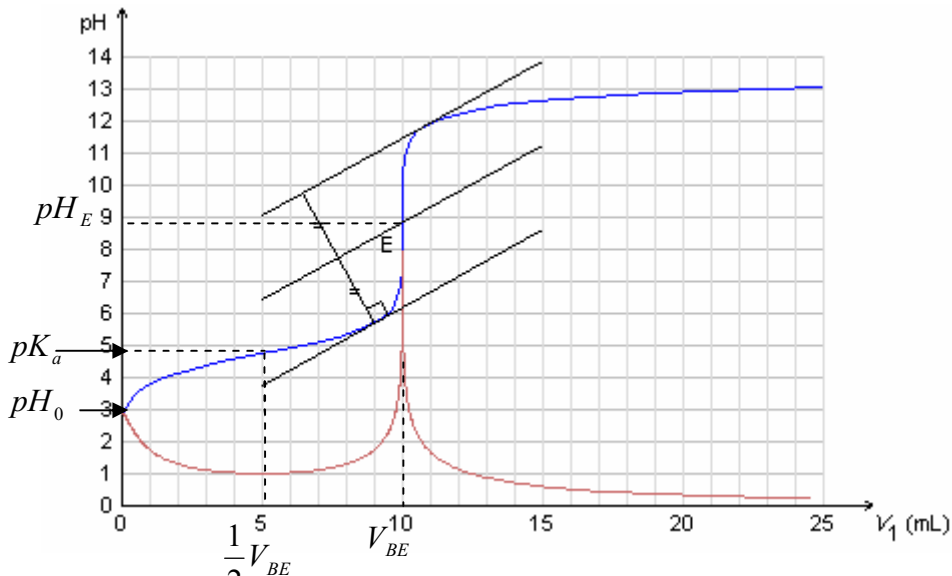
$$[CH_3COO^-] = [Na^+]$$

$$[CH_3COOH] = [OH^-]$$

حيث V حجم الأساس المضاف عند نصف التكافؤ.

9. علاقة pH بـ pK_a عند نقطة نصف التكافؤ

$$pH = pK_a$$



(الشكل 2-)

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

ج/ معايرة أساس ضعيف بحمض قوي

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

1/ التركيب التجريبي و الخطوات المتبعة : بإتباع نفس الطريقة.

2/ معادلة التفاعل : $H_3O^+_{(aq)} + NH_{3(aq)} = NH_4^+_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

3/ - رسم المنحنى : (الشكل 3-).

- تعيين نقطة التكافؤ : بإتباع إحدى الطرق المذكورة سابقا.

4/ مناقشة منحنى المعايرة : بإتباع نفس الطريقة.

5/ الكاشف الأنسب للكشف عن التكافؤ : هو الذي يشمل مجال تغير لونه نقطة التكافؤ أي : أحمر الميثيل [4,4 – 6,2].

6/ طبيعة المزيج عند نقطة التكافؤ : المزيج أساسي $(pH_E < \frac{1}{2} pK_a)$.

7, 8/ تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ وعند نقطة نصف التكافؤ

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

- تراكيزها عند نقطة نصف التكافؤ :

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

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

$$[Cl^-] = \frac{C_A V}{V_B + V}$$

$$[NH_4^+] = [Cl^-]$$

$$[NH_3] = [H_3O^+]$$

- تراكيزها عند نقطة التكافؤ :

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

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

$$[Cl^-] = \frac{C_A V_{AE}}{V_B + V_{AE}}$$

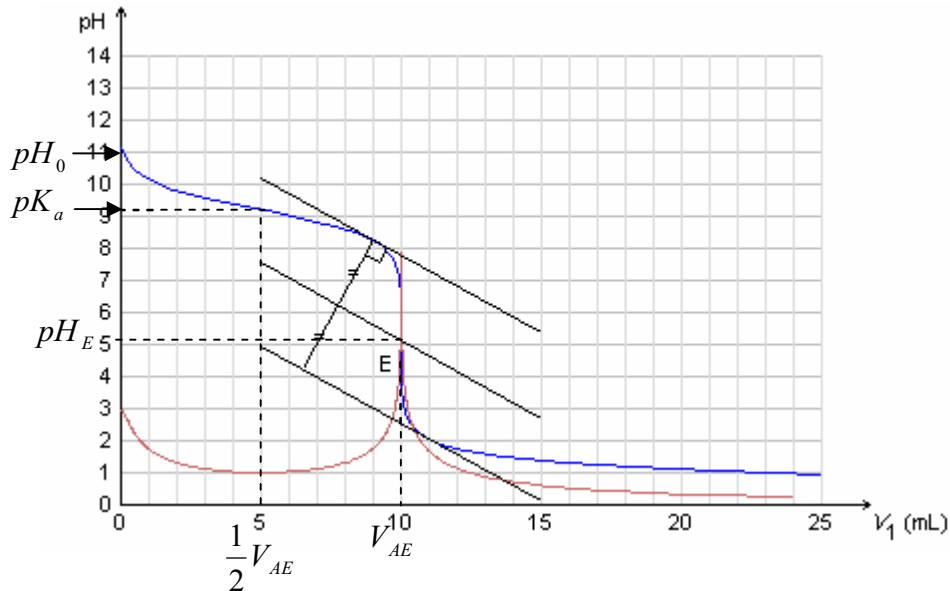
$$[NH_4^+] = [Cl^-]$$

$$[NH_3] = [H_3O^+]$$

حيث V حجم الحمض المضاف عند نصف التكافؤ.

9. علاقة pH بـ pK_a عند نقطة نصف التكافؤ

$$pH = pK_a$$



(الشكل 3-)

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