

Bac 2022

3 ع ت + 3 ر + 3 ت ر

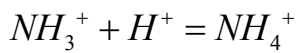
تطور جملة كيميائية نحو حالة توازن

❖ 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.

الجداء الشاردي للماء K_e

يتفكك الماء ذاتيا $2H_2O = H_3O^+ + OH^-$
يعرف الجداء 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 $pH = -\log [H_3O^+]$

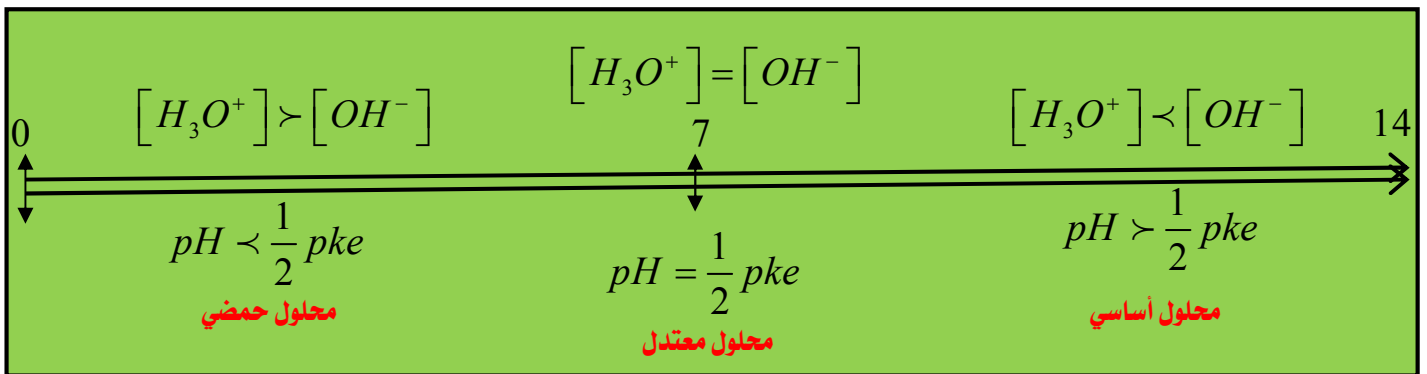
(خاص بالمحاليل الممددة)

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 : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

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

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

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

$$K = \frac{\tau_f^2 \cdot C}{1 - \tau_f} \quad \text{بالتبسيط والتعويض نجد :}$$

ثوابت الحموضة Ka و Pka للثنائيات (أساس/حمض)

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

✓ 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 :

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

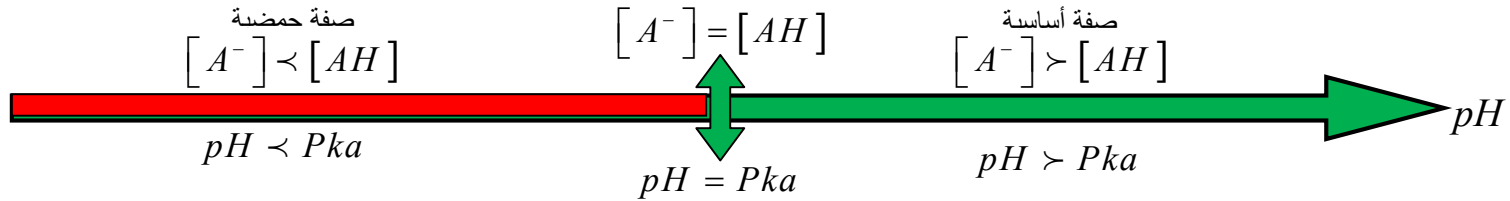
حيث : $Ka_1 = \frac{[A_1^-]_f [H_3O^+]_f}{[A_1H]_f}$ و $\frac{1}{Ka_2} = \frac{[A_2H]_f}{[A_2^-]_f [H_3O^+]_f}$ ومنه نكتب : $K = \frac{Ka_1}{Ka_2} = 10^{Pka_2 - Pka_1}$

مجال تغلب الصفة الحمضية والأساسية

حسب العلاقة $pH = Pka + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$ 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)، (HIn / In^-) حيث لون

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

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

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 $m = 0,72 \text{ g}$ من حمض الإيثانويك النقي في 800 mL من الماء المقطر. في درجة الحرارة 25°C ، كانت قيمة الـ pH لمحلوله 3,3.

أحسب C_1 التركيز المولي للمحلول (S_1).

بـ أكتب المعادلة المنمذجة لتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء.

جـ أنشئ جدول تقدم التفاعل.

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

هـ بين أن قيمة الـ pKa للثنائية (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 .

أـ أكتب معادلة التفاعل بين CH_3COOH و NH_3 .

بـ أحسب ثابت التوازن K .

جـ بين أن النسبة النهائية لتقدم التفاعل يمكن كتابتها على الشكل $\tau_{eq} = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$.

دـ استنتج قيمة τ_{eq} ، ماذا تستنتج؟

المعطيات: $pKa(NH_4^+/NH_3) = 9,2$ ،

$M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$

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

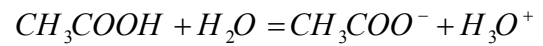
حل التمرين التدريبي

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

$$M = 2M_C + 2M_O + 4M_H = 60 \text{ g/mol}$$

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

بـ المعادلة المنمذجة لتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء:



جـ جدول تقدم التفاعل:

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

دـ 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

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

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

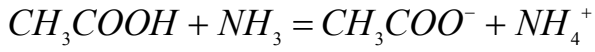
$$n_f(CH_3COOH) = C_1V - x_{eq}$$

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

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

$$pKa = 4,76 \text{ نجد}$$

2- أـ معادلة التفاعل:



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

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

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

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

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

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

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

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

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

دـ 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.

