

◀ كترميز فقط : (نهائي = عند التوازن) $(\epsilon q = f)$

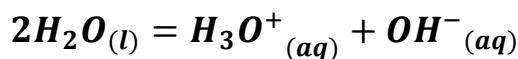
◀ الحمض : هو كل فرد كيميائي قادر على فقدان بروتون هيدروجيني H^+ خلال تحول كيميائي (الأساس : القدرة على الإكتساب)

◀ الحمض أو الأساس القوي : هو الذي يكون تفككه كلي في الماء (الحمض أو الأساس الضعيف : يكون تفككه جزئي في الماء)

① من أجل المحاليل الممددة التي تتميز بـ : $[H_3O^+] \leq 0,05 \text{ mol / l}$ لدينا :

$pH = -\log [H_3O^+]$	$\Leftrightarrow$	$[H_3O^+] = 10^{-pH}$
- حيث أن p رمز رياضي يوافق القيمة $(-\log)$ ، واللوغاريتم العشري $\log$ هي الدالة العكسية لأس 10 أي :		
$\log 10^x = x$ و $10^{\log x} = x$		
- إذن توجد علاقة عكسية بين الـ pH وتركيز شاردة الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ ، كلما زادت الـ pH تنقص $[H_3O^+]$		

② يتفكك الماء ذاتيا وفق المعادلة التالية :



عند حساب ثابت التوازن لهذه المعادلة نجد : $K = K_e = [OH^-]_f \times [H_3O^+]_f$	
نسبته الجداء الشاردي للماء ويُعطى بقيمة ثابتة عند 25° : $K_e = 10^{-14}$ أي : $pKe = 14$	
حيث :	$K_e = 10^{-pKe}$ و $pKe = -\log Ke$

③ علاقة التقدم النهائي τ_f :

$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$	
عند تفاعل أساس تركيزه C مع الماء	عند تفاعل حمض تركيزه C مع الماء
$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[OH^-]_f V}{CV} = \frac{[OH^-]_f}{C} = \frac{10^{pH-14}}{C}$	$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]_f V}{CV} = \frac{[H_3O^+]_f}{C} = \frac{10^{-pH}}{C}$
- عند درجة حرارة 25°	
• إذا كان $\tau_f = 1$ ← الحمض أو الأساس قوي والتفاعل تام • إذا كان $\tau_f \neq 1$ ← الحمض أو الأساس ضعيف والتفاعل غير تام (محدود) • إذا مددنا أساسا أو حمض ضعيف تزداد نسبة التقدم النهائي τ_f (إذن τ_f تتناسب عكسا مع التركيز الابتدائي)	
• في حالة حمض قوي تركيزه C : $[H_3O^+]_f = C \Leftrightarrow \frac{[H_3O^+]_f}{C} = 1 \Leftrightarrow \tau_f = 1$ • في حالة أساس قوي تركيزه C : $[OH^-]_f = C \Leftrightarrow \frac{[OH^-]_f}{C} = 1 \Leftrightarrow \tau_f = 1$	

④ ثابت التوازن K هو الحالة النهائية لكسر التفاعل Q_r , وحسب المعادلة : $a A + b B = c C + d D$

- التفاعل تام $\leftarrow K > 10^4$ - التفاعل تام $\leftarrow K < 10^4$	$K = Q_{rf} = Q_{r(éq)} = \frac{[C]_{éq}^c \cdot [D]_{éq}^d}{[A]_{éq}^a \cdot [B]_{éq}^b}$ لا يتعلق ثابت التوازن بالتركيزات الابتدائية بل بدرجة الحرارة فقط
--	--

⑤ ثابت الحموضة Ka :

$Ka = 10^{-pKa}$ $pKa = -\log Ka$	$Ka = \frac{[H_3O^+]_{éq} \cdot [الأساس]_{éq}}{[الحمض]_{éq}}$
--------------------------------------	---

⑥ علاقة أندرسون : هي العلاقة التي تربط بين pH و pKa

- ننتقل من علاقة ثابت الحموضة Ka , وندخل اللوغالايم العشري للطرفين وبالتبسيط نجد :

$$pH = pKa + \log \frac{[الأساس]_{éq}}{[الحمض]_{éq}}$$

⑦ المقارنة بين حمضين ضعيفين (أو أساسين) من حيث القوة :

يكون الأساس الضعيف أقوى من أساس ضعيف آخر كلما:		يكون الحمض الضعيف أقوى من حمض ضعيف آخر كلما:	
- كان pH أكبر - كان $[H_3O^+]$ أقل - كان $[OH^-]$ أكبر - كان τ_f أكبر - نقارن بينهما بصفة عامة	- كان pH أكبر - كان $[H_3O^+]$ أقل - كان $[OH^-]$ أكبر - كان τ_f أكبر - كان Ka أكبر - كان pKa أقل - كان pKa أكبر	- كان pH أقل - كان $[H_3O^+]$ أكبر - كان τ_f أكبر - كان Ka أكبر - كان pKa أقل - كان pKa أكبر	- كان pH أكبر - كان $[H_3O^+]$ أقل - كان $[OH^-]$ أكبر - كان τ_f أكبر - نقارن بينهما بصفة عامة

⑧ مجال تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية : في الأحماض الضعيفة لكي يتغلب حمض على أساسه المرافق أو العكس , أو

في الأسس الضعيفة لكي يتغلب الأساس على حمضه المرافق أو العكس , وجب المقارنة بين قيمة pH لهذا الحمض أو الأساس بالـ pKa الخاصة به حيث :

الصفة الغالبة هي الأساسية	$\Leftrightarrow$	$[الحمض]_f > [الأساس]_f$	$\Leftrightarrow$	$pH > pKa$	-
الصفة الغالبة هي الحمضية	$\Leftrightarrow$	$[الحمض]_f < [الأساس]_f$	$\Leftrightarrow$	$pH < pKa$	-
لا توجد صفة غالبة	$\Leftrightarrow$	$[الحمض]_f = [الأساس]_f$	$\Leftrightarrow$	$pH = pKa$	-

⑨ قيم الـ pK_a قيم ثابتة (تتعلق فقط بدرجة الحرارة) , من المهم جدا تذكر (حفظ) قيم الـ pK_a الشهيرة عند درجة حرارة 25° :

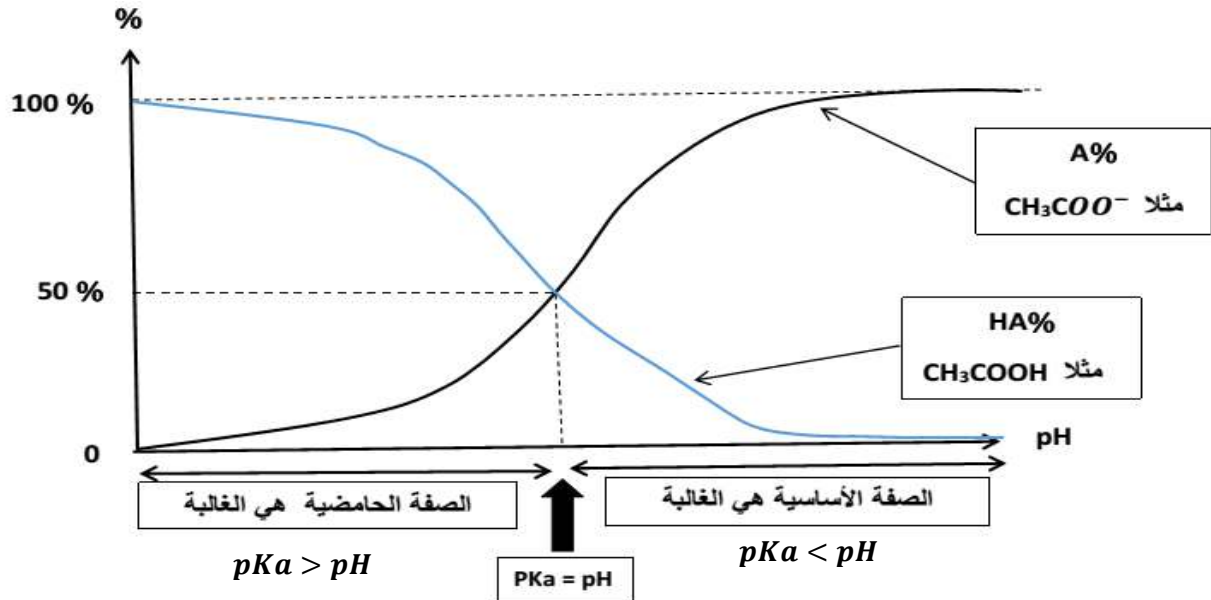
● حمض الميثانويك — $pK_a(HCOOH / HCOO^-) = 3,8$

● حمض البنزويك — $pK_a(C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-) = 4,2$

● حمض الإيثانويك — $pK_a(CH_3COOH / CH_3COO^-) = 4,8$

● شاردة الأمونيوم — $pK_a(NH_4^+ / NH_3) = 9,2$

● الجدول موجود في الكتاب المدرسي صفحة 198



■ اعتمادا على علاقة أندرسون : $pH = pK_a + \log \frac{[الاساس]_f}{[الحمض]_f}$

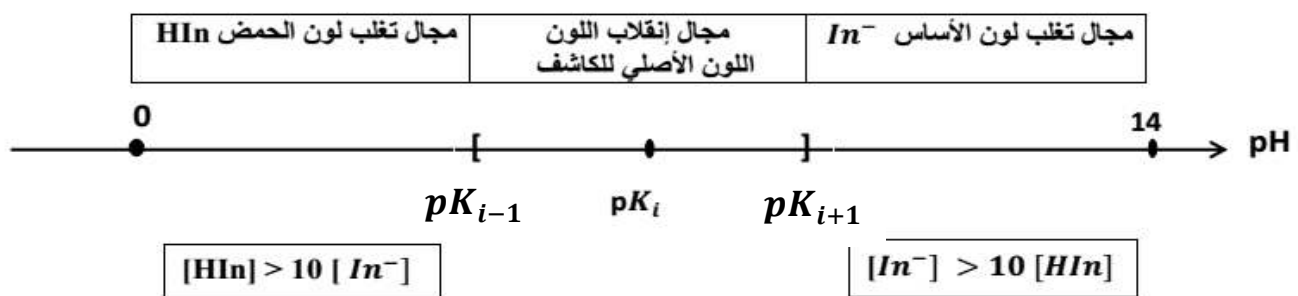
- فإذا كان: $[الحمض]_f = [الاساس]_f$ معناها : $pH = pK_a + \log 1$ أي $pH = pK_a$

- فإذا كان: $pH < pK_a$ معناها : $pK_a + \log \frac{[الاساس]_f}{[الحمض]_f} < pK_a$ أي : $\log \frac{[الاساس]_f}{[الحمض]_f} < 0$

$$\Leftrightarrow \log \frac{[الاساس]_f}{[الحمض]_f} < \log 1 \Leftrightarrow \frac{[الاساس]_f}{[الحمض]_f} < 1 \Leftrightarrow [الاساس]_f < [الحمض]_f$$

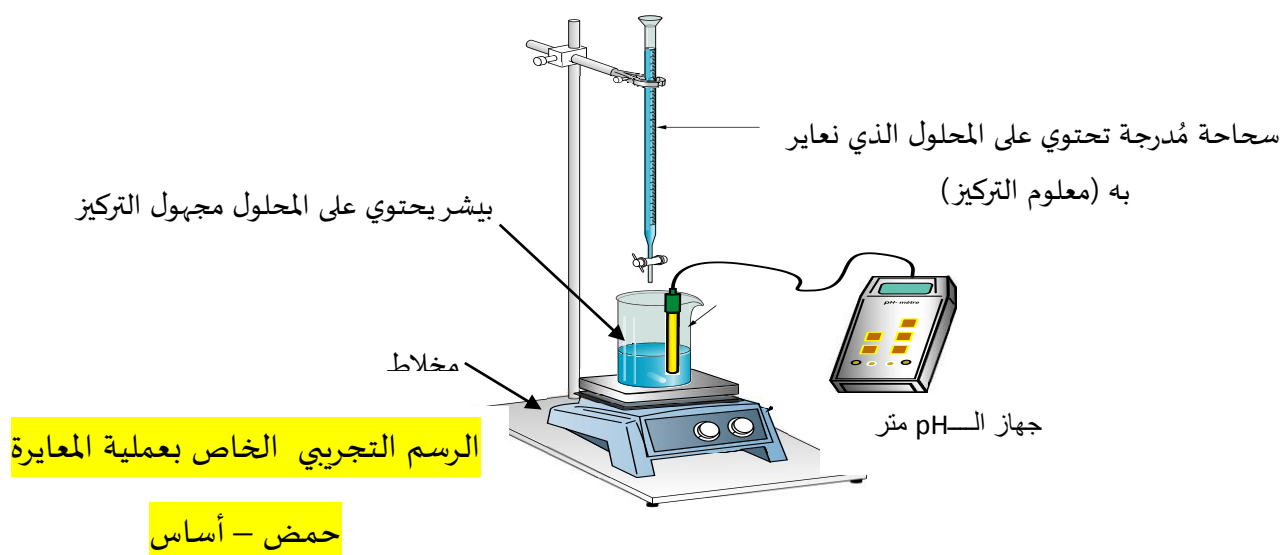
■ الكاشف الملون (Indicateur) : الكواشف الملونة هي عبارة عن أحماض ضعيفة نرمز لثنائتها بـ (HIn/In^-) , نقبل

تجريبيا أنه عندما يكون $[HIn] > 10 [In^-]$ فإن اللون الغالب هو لون الحمض HIn (والعكس صحيح) فيكون :



10 المعايرة (أساس / حمض) : البروتوكول التجريبي :

الهدف : تحديد تركيز مُعين لحمض أو أساس مجهول
الأدوات والمواد المستعملة : المحلول المعاير والمعاير , سحاحة مُدرجة , بيشر , مخلاط مغناطيسي , قضيب ممغنط , جهاز الـ pH متر , حامل .
الخطوات • نملأ السحاحة المُدرجة بالمحلول الذي نريد أن نُعاير به (المعاير) , ونضبطها عند الصفر . • نضع في البيشر أسفل السحاحة حجم معلوم للمحلول الذي نريد مُعايرته (المعاير) , ذو التركيز المجهول , ونضع تحت البيشر مخلاط مغناطيسي . • نقوم بغمس جهاز الـ pH متر في البيشر ونشدهُ بحامل حتى لا يلمس القضيب المغناطيسي عند الخلط . • نفتح الصنبور للسحاحة قطرة قطرة , ومن أجل كل حجم يسقط نقيس الـ pH , ونُسجل هذه النتائج في جدول , ونقوم برسم المنحنى $pH = f(V)$.



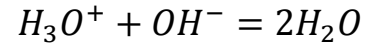
◀ **نقطة التكافؤ :** هي النقطة التي تكون فيها المُتفاعلات بنسب شروط ستوكيومترية

◀ يفقد جهاز الـ pH متر دقته بعد إستعماله مخبريا لذلك يجب ضبطه عند كل إستعمال ونلخص هذه العملية :

- نقوم بالضغط على زر *cal* (معايرة الجهاز) ثم نغمس خلية قياس الناقلية في الحلول ذي : $pH = 7$
 - نقوم بإخراج الإلكترود ونغسله في الماء ويجفف ثم نعيد العملية السابقة بأحد المحلولين ذي الـ pH يساوي 10 أو 4
- (تسمى هذه العملية : معايرة أو ضبط جهاز الـ pH متر)

① معايرة حمض قوي بأساس قوي :

مثل معايرة $(H_3O^+ + Cl^-)$ بـ $(Na^+ + OH^-)$ معادلة التفاعل :



عند وضع مسبار الـ pH في البشير يسجل القيمة pH_0 وتمثل

قيمة الـ pH للمحلول الموجود في البشير قبل المعايرة .

بالنسبة للشوارد المتفرجة , تركيزها ثابت وقيمتها :

$$[Cl^-] = \frac{c_a V_a}{V_a + V_{bE}} , \quad [Na^+] = \frac{c_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}}$$

عند نقطة التكافؤ يكون تركيز الأفراد :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

② معايرة أساس قوي بحمض قوي :

فقط في البيان يكون مقلوب , أي :

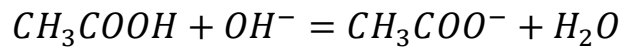
$$[Cl^-] = \frac{c_a V_{aE}}{V_b + V_{aE}} , \quad [Na^+] = \frac{c_b V_b}{V_b + V_{aE}}$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

③ معايرة حمض ضعيف بأساس قوي :

مثل معايرة (CH_3COOH) بـ $(Na^+ + OH^-)$ معادلة

التفاعل :



تراكيز الأفراد عند نقطة التكافؤ :

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

$$[Na^+] = \frac{c_b V_{bE}}{V_{bE} + V_a} \cong [CH_3COO^-]$$

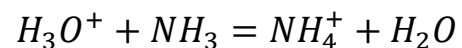
$$[OH^-] = 10^{pH_E - 14} = [CH_3COOH]$$

④ معايرة أساس ضعيف بحمض قوي :

معايرة حمض ضعيف بأساس قوي :

مثل معايرة NH_3 بـ $(H_3O^+ + Cl^-)$ معادلة

التفاعل :

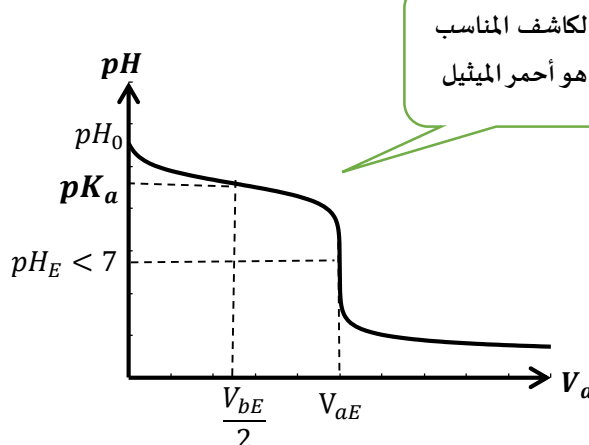
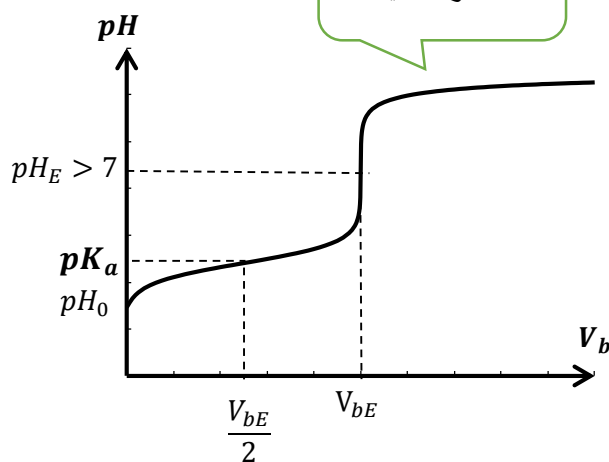
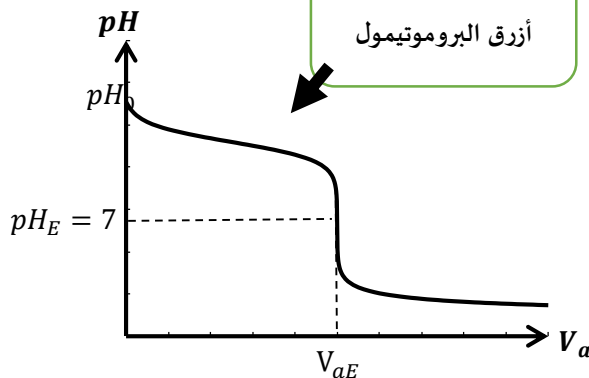
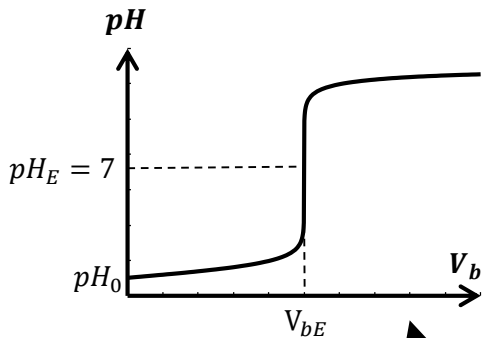


تراكيز الأفراد عند نقطة التكافؤ :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH_E} = [NH_3]$$

$$[Cl^-] = \frac{c_a V_{aE}}{V_b + V_{aE}} \cong [NH_4^+]$$

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



العلاقات الواردة والمتكررة في البكالوريات:

جدول التقدم في حالة تفاعل حمض مع الماء :

$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$					
الحالة	التقدم	كمية المادة بالمول			
الابتدائية	$x = 0$	CV	زيادة	0	0
الانتقالية	$x(t)$	$CV - x$	زيادة	x	x
النهائية	x_f	$CV - x_f$	زيادة	x_f	x_f

العلاقة	الإثبات
- حالة تفاعل حمض ضعيف في الماء , تركيزه C ① (علوم تجريبية 2009) : $K_a = \frac{\tau_f^2 \cdot c}{1 - \tau_f}$ - ② (تقني 2011) $K = Q_{r(éq)} = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C - [H_3O^+]_f}$ ③ (تقني 2017) $Q_{rf} = \frac{10^{-2pH}}{c_0 - 10^{-pH}}$ فقط نعوض قيمة $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ في العلاقة فوق .	- من جدول التقدم : $\left\{ \begin{array}{l} [H_3O^+] = [A^-] = \frac{x_f}{V} \\ [AH] = C - [H_3O^+] = \frac{CV - x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} = C - [H_3O^+] \end{array} \right\}$ - كذلك : $K_a = \frac{[H_3O^+]_f [A^-]_f}{[AH]_f} = \frac{[H_3O^+]_f [H_3O^+]_f}{C - [H_3O^+]_f} = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C - [H_3O^+]_f}$ • وفي حالة الحمض لدينا : $\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{c}$ أي $[H_3O^+]_f = \tau_f \cdot c$ • نعوض قيمة $[H_3O^+]_f$ في عبارة K_a وبالتبسيط : $K_a = \frac{\tau_f^2 \cdot c}{1 - \tau_f}$
④ (تقني 2012) حالة تفاعل حمض ضعيف في الماء , تركيزه c_0 $Q_{r(éq)} = \frac{x_{max} \cdot \tau_f^2}{V_0(1 - \tau_f)}$	- من جدول التقدم : $Q_{r(éq)} = \frac{[H_3O^+]_f [A^-]_f}{[AH]_f} = \frac{\frac{x_f^2}{V^2}}{\frac{CV - x_f}{V}} = \frac{x_f^2}{V(CV - x_f)}$ - بما أن الماء بزيادة أي أن AH هو المتفاعل المحد أي $CV = x_{max}$ - ولدينا : $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$ أي : $x_f = \tau_f \times x_{max}$ أي : $Q_{r(éq)} = \frac{x_f^2}{V(CV - x_f)} = \frac{(\tau_f \cdot x_{max})^2}{V(CV - \tau_f \cdot x_{max})}$ $= \frac{\tau_f^2 \cdot x_{max}^2}{x_{max} V (1 - \tau_f)} = \frac{x_{max} \cdot \tau_f^2}{V_0(1 - \tau_f)}$

من علاقة ثابت الحموضة : $K_a = \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q} \cdot [A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}}$ ندخل الـ log على الطرفين $-\log K_a = -\log\left(\frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q} \cdot [A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}}\right)$ $pK_a = -\log[H_3O^+]_{\acute{e}q} - \log\frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}}$ $pH = pK_a + \log\frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}}$	⑤ (تقني 2013) - علاقة أندرسون المهمة . $pH = pK_a + \log\frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}}$ - حيث : $pH = -\log[H_3O^+]$
لدينا : $\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{c}$ أي : $[H_3O^+]_f = [A^-]_f = \tau_f \cdot c$ و $[HA]_{\acute{e}q} = c - [H_3O^+]_f$ - نقوم تعويضها في علاقة أندرسون ونختزل فقط . $pH = pK_a + \log\left(\frac{\tau_f}{1 - \tau_f}\right)$	⑥ (تقني 2016) - حالة تفاعل حمض ضعيف في الماء , تركيزه c .
من علاقة أندرسون $pH = pK_a + \log\frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}}$ أي : $pH = pK_a + \log[A^-]_{\acute{e}q} - \log[HA]_{\acute{e}q}$ ومن جدول التقدم : $[A^-]_{\acute{e}q} = [H_3O^+]_{\acute{e}q}$ ومعناها : $\log[A^-]_{\acute{e}q} = \log[H_3O^+]_{\acute{e}q}$ أي : $pH = pK_a + \log[H_3O^+]_{\acute{e}q} - \log[HA]_{\acute{e}q}$ $pH = pK_a - pH - \log[HA]_{\acute{e}q}$ $2 pH = pK_a - \log[HA]_{\acute{e}q}$ أي : $pH = -\frac{1}{2} \log[HA]_{\acute{e}q} + \frac{1}{2} pK_a$	⑦ (تجريبية 2019)
حسب علاقة أندرسون : $pH = pK_a + \log\frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}}$ أي : $pH = pK_a + \log[H_3O^+]_{\acute{e}q} - \log[HA]_{\acute{e}q}$ كما سبق ذكره : $\left\{ \begin{array}{l} [H_3O^+] = [A^-] \\ [AH] = c - [H_3O^+] \end{array} \right\}$ - في حالة الحمض الضعيف جدا : $[AH] = C - [H_3O^+] = C$ ونعوض في علاقة أندرسون نجد : $pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log c)$	⑧ (تقني 2019) في المعطيات صرح بإهمال الأساس المرافق للحمض $[A^-]$ أمام تركيز الحمض c حيث $([H_3O^+] = [A^-])$ أي : $[A^-]_f \gg \gg c$ (في حالة الأحماض الضعيفة جدا)

⑨ (تقني 2013) ◀ في بعض حالات المعايرة فقط (ويُشترط أن الميزج الابتدائي للمتفاعلات له نفس كمية المادة $n_0 = n_0$)

$CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + NH_4^+_{(aq)}$				
التقدم	كمية المادة بالمول			
$x = 0$	n_0	n_0	0	0
x_f	$n_0 - x_f$	$n_0 - x_f$	x_f	x_f

◀ من جدول التقدم و بالتعويض في ثابت التوازن للتفاعل المقابل :

$$\text{▶ } K = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{eq}} [NH_4^+]_{\text{eq}}}{[NH_3]_{\text{eq}} [CH_3COOH]_{\text{eq}}} = \frac{x_f \times x_f}{(n_0 - x_f) \times (n_0 - x_f)} \quad \rightarrow \quad K = \frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2}$$

$$\text{◀ بوضع الجذري الطرفين نجد : } \sqrt{K} = \sqrt{\frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2}} \quad \leftarrow \quad \sqrt{K} = \frac{x_f}{n_0 - x_f}$$

$$\text{◀ بالضرب الطرفين في الوسطين والتبسيط : } \frac{x_f}{n_0} = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} \quad \leftarrow \quad \text{ولدينا من جدول التقدم : } n_0 - x_{\max} = 0 \text{ معناه } n_0 = x_{\max}$$

$$\text{◀ } \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} \quad \leftarrow \quad \tau_f = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$$

⑩ العلاقة بين K و K_a :

- أولا : حالة تفاعل حمض ضعيف في الماء $K = K_a$



$$K = K_a = \frac{[HCOO^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[HCOOH]_f}$$

- ثانيا : حالة تفاعل أساس ضعيف في الماء $K = \frac{K_e}{K_a}$



$$K_a = \frac{[NH_3]_f \times [H_3O^+]_f}{[NH_4^+]_f} \quad \text{و} \quad K = \frac{[NH_4^+]_f \times [OH^-]_f}{[NH_3]_f}$$

- نضرب الطرفين ونقسم على $[H_3O^+]_f$ في عبارة ثابت التوازن K نجد :

$$K = \frac{[NH_4^+]_f \times [OH^-]_f}{[NH_3]_f} \times \frac{[H_3O^+]_f}{[H_3O^+]_f} = [H_3O^+]_f \times [OH^-]_f \quad \frac{[NH_4^+]_f}{[NH_3]_f [H_3O^+]_f} = K_e \frac{1}{K_a}$$

- ثالثا : حالة تفاعل أساس مع حمض (معايرة) : تتغير حسب المعادلة وتُستخرج بنفس الطريقة أعلاه .