

المدة: حصتين

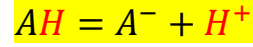
الدرس الأول: pH محلول مائي

❖ مفهوم الأحماض والأسس حسب برونشند ولوري.



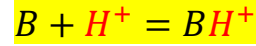
1 - تعريف الحمض:

هو كل فرد كيميائي قادر على فقدان بروتون (H^+) خلال تفاعل كيميائي.



2 - تعريف الاساس:

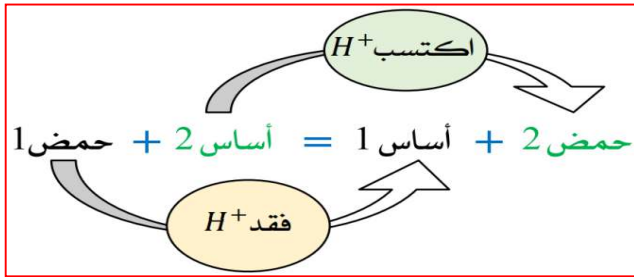
هو كل فرد كيميائي قادر على اكتساب بروتون (H^+) خلال تفاعل كيميائي.



3 - الثنائية (أساس / حمض):

لكل حمض أساس مرافق له والعكس ونكتب الثنائية على الشكل (أساس / حمض)، مما سبق (AH/H^-) و (BH^+/B).

الثنائية (أساس / حمض)	المعادلة الكيميائية	
(H_3O^+/H_2O)	$H_3O^+ = H_2O + H^+$	أمثلة عن الاحماض
(HCl/Cl^-)	$HCl = Cl^- + H^+$	
(H_2SO_4/SO_4^{2-})	$H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{2-}$	
(NH_4^+/NH_3)	$NH_3 + H^+ = NH_4^+$	أمثلة عن الاسس
(H_2O/OH^-)	$OH^- + H^+ = H_2O$	
$(HCOOH/HCOO^-)$	$HCOO^- + H^+ = HCOOH$	



4 - التفاعل حمض - أساس:

التفاعل حمض - أساس هو تفاعل يحدث فيه انتقال بروتون أو أكثر من الحمض للثنائية الأولى (أساس / حمض 1) إلى أساس الثنائية الثانية (أساس 2 / حمض 2) بحيث كل البروتونات التي يتخلّى عنها الحمض يأخذها الاساس.

❖ مفهوم pH محلول مائي مخفف.

للتمييز بين الأحماض فيما بينها والأسس فيما بينها اقترح العالم الدانماركي سورسن مفهوما هو مفهوم ال pH

1 - تعريف:

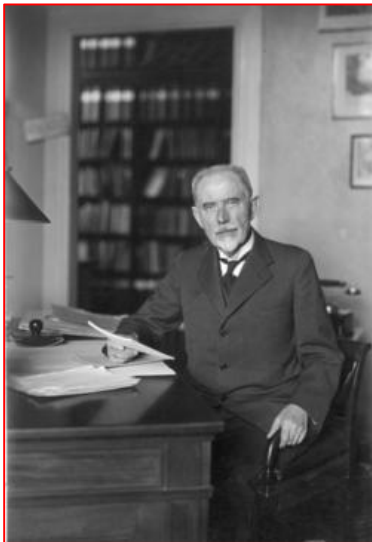
يعبر pH المحلول عن درجة حموضته ويحسب pH من العلاقة

$$pH = -\text{Log}[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

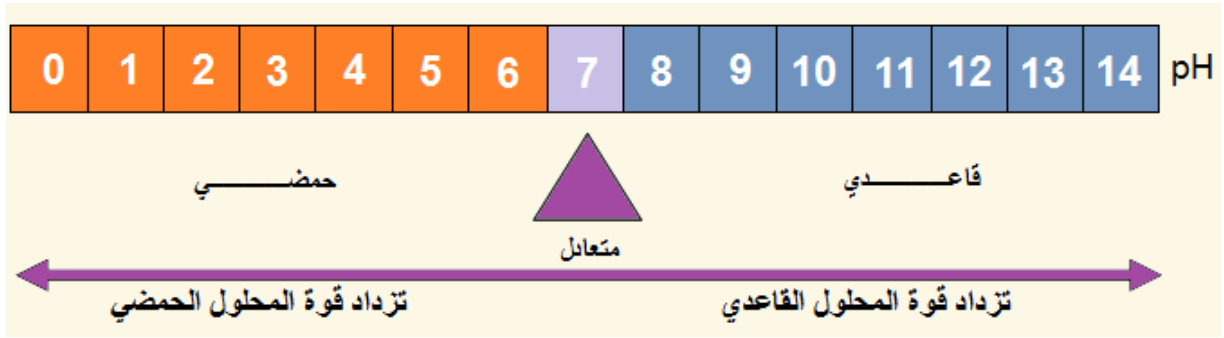
عند درجة الحرارة 25°C يعطى pH محلول مائي مخفف

✓ المحلول المائي معتدلا pH = 7

✓ المحلول المائي حمضيا pH < 7



✓ المحلول المائي أساسيا $pH > 7$



❖ قياس pH محلول مائي:

تستعمل لقياس pH المحاليل طريقتان عمليتان وذلك حسب الدقة المطلوبة.

1 - طريقة كيفية:

نستعمل الكواشف الملونة، حيث تمكننا هذه الطريقة من معرفة طبيعة المحلول (حامضي، معتدل، قاعدي) حسب التغير اللوني للمحلول في وجود الكاشف حيث إن الكواشف الملونة لا تحدد قيمة واحدة ل pH بل مجالا لقيمه.

الكاشف الملون	الهيلياننتين	أزرق البروموتيمول	فينول فتالين
وسط حامضي	أحمر	أصفر	شفاف
مجال التغير اللوني	$3,1 < pH > 4,4$	$6,2 < pH > 7,6$	$8,2 < pH > 10$
وسط قاعدي	أصفر	أزرق	بنفسجي

2 - طريقة كمية:

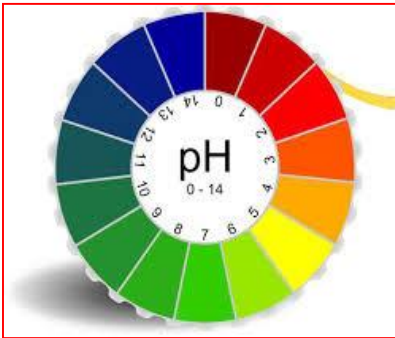
✓ جهاز ال pH متر :

يعين بشكل دقيق pH المحلول المائي.



✓ ورق ال pH :

يعين بصفة تقريبية قيمة pH المحلول المائي.



❖ تأثير حمض وأساس على الماء.

إشكالية: هل كل التحولات تامة؟

الأدوات المستعملة: حوطة سعتها (100 ml) - ميزان - حمض الايثانويك CH_3COOH - ماصة عيارية - الماء

المقتر - حمض كلور الهيدروجين (HCl) محلول هيدروكسيد الصوديوم (Na^+, OH^-) - محلول ميثيل أمين

CH_3NH_2 - مقياس pH متر

العمل التجريبي

1 - النشاط التجريبي 1: الحمض القوي والحمض الضعيف.

نعتبر المحلولين عند نفس درجة الحرارة $25^\circ C$

(S_1) محلول لكلور الهيدروجين تركيزه المولي $C_1 = 10^{-2} mol/L$ وله $pH = 2$

(S_2) محلول حمض الايثانويك تركيزه المولي $C_2 = 10^{-2} mol/L$ وله $pH = 3,4$

1- أكتب معادلة تفاعل كل حمض مع الماء.



2- قارن بين $[H_3O^+]_f$ و C في محلول.

$$[H_3O^+]_f = 10^{-pH} = 10^{-2} = C_1 \dots \dots \text{ نجد } (S_1) \text{ المحلول}$$

$$[H_3O^+]_f = 10^{-pH} = 10^{-3,4} = 3,9 \cdot 10^{-4} < C_2 \dots \dots \text{ نجد } (S_1) \text{ المحلول}$$

3- من خلال المقارنة ماذا تستنتج بالنسبة لكل محلول؟

نستنتج بالنسبة للمحلول (S_1) أن حمض HCl يتشرد كلياً في الماء.

نستنتج بالنسبة للمحلول (S_2) أن حمض CH_3COOH يتشرد جزئياً في الماء.

4- أعط تعريف للحمض القوي والحمض الضعيف.

تعريف الحمض القوي: هو الحمض الذي يتحلل (يتشرد) كلياً في الماء وبالتالي تفاعله تام.

تعريف الحمض الضعيف: هو الحمض الذي يتحلل (يتشرد) جزئياً في الماء ويكون تفاعله غير تام.

1 - النشاط التجريبي 2: الاساس القوي والاساس الضعيف.

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \quad \text{جداء الشاردي للماء:}$$

نعتبر المحلولين عند نفس درجة الحرارة $25^\circ C$

(S_1) محلول لهيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C_1 = 10^{-2} mol/L$ وله $pH = 12$

(S_2) محلول ميثيل أمين تركيزه المولي $C_2 = 10^{-2} mol/L$ وله $pH = 10,8$

1- أكتب معادلة تفاعل كل أساس مع الماء.



2- قارن بين $[OH^-]_f$ و C في محلول.

$$[OH^-]_f = 10^{-14} \cdot 10^{+12} = 10^{-2} = C_1 \dots \text{ نجد } (S_1)$$

$$[OH^-]_f = 10^{-14} \cdot 10^{+10,8} = 10^{-3,4} = 6,3 \cdot 10^{-4} < C_2 \dots \text{ نجد } (S_1)$$

3- من خلال المقارنة ماذا تستنتج بالنسبة لكل محلول؟

نستنتج بالنسبة للمحلول (S_1) أن $NaOH(s)$ تشتد (انحل) كلياً في الماء.

نستنتج بالنسبة للمحلول (S_2) أن CH_3NH_2 تشتد (ينحل) جزئياً في الماء.

4- أعط تعريف للأساس القوي والأساس الضعيف.

تعريف الأساس القوي: هو الأساس الذي يتحلل (يتشرد) كلياً في الماء وبالتالي تفاعله تام.

تعريف الأساس الضعيف: هو الأساس الذي يتحلل (يتشرد) جزئياً في الماء ويكون تفاعله غير تام.

3 - مفهوم حالة التوازن الكيميائي:

✓ **على المستوى العياني:** نقول إن الجملة الكيميائية في حالة توازن كيميائي إذا كانت المتفاعلات والنواتج المتواجدة في الحالة النهائية بكميات ثابتة.

✓ **على المستوى المجهري:** يبقى التفاعل مستمراً في الاتجاهين عند حالة التوازن أي ما ينتجه التفاعل في الاتجاه المباشر يخفيه في الحين ما ينتجه التفاعل في الاتجاه المعاكس (سرعة اختفاء المتفاعلات تساوي سرعة التشكل للنواتج).

❖ تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن

1 - النسبة النهائية لتقدم تفاعل τ_f :

تعطى النسبة لنهائية لتقدم التفاعل بالعلاقة التالية:

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

في حالة انحلال أساس في الماء

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[OH^-]_f}{C} = \frac{10^{pH-14}}{C}$$

في حالة انحلال حمض في الماء

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]_f}{C} = \frac{10^{-pH}}{C}$$

ملاحظة:

- ✓ يكون التفاعل تام إذا كان $x_f = x_{max}$ أي أن $\tau_f = 1$
- ✓ يكون التفاعل غير تام إذا كان $x_f < x_{max}$ أي أن $\tau_f < 1$

2 - كسر التفاعل Q_r :

ليكن التفاعل الكيميائي المنمذج بالمعادلة التالية:

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

$$Q_r = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$$

يعبر عن كسر التفاعل ب:

حيث ان قيمة كسر التفاعل تحدد مدى تقدم التفاعل بين الحالة الابتدائية والنهائية

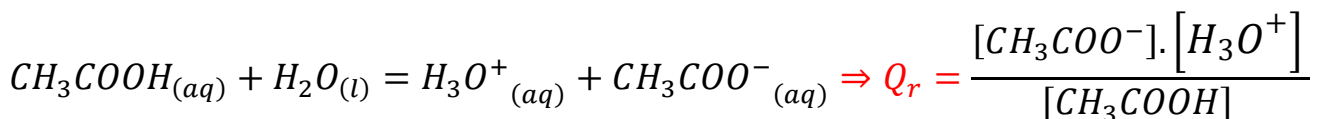
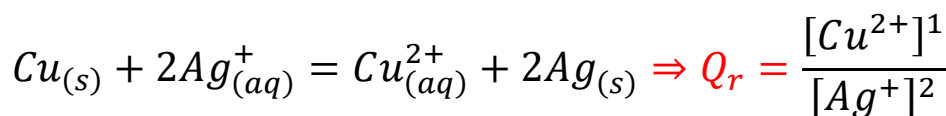
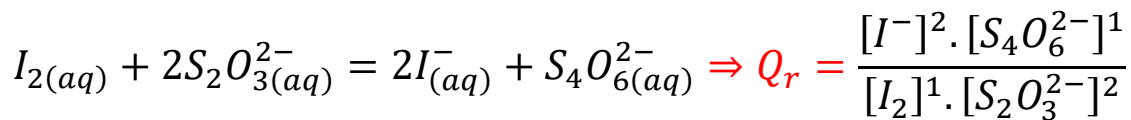
ملاحظة:

- ✓ في حالة وجود الماء في النواتج أو المتفاعلات فإنه $[H_2O] = 1$
- ✓ في حالة وجود مادة صلبة في النواتج أو المتفاعلات فإنه يعبر عن تركيزه ب 1
- ✓ في حالة التفاعل العكسي $\gamma C + \delta D = \alpha A + \beta B$ فإن كسر تفاعله Q'_r هو

$$Q'_r = \frac{1}{Q_r}$$

مثال:

أعط عبارة كسر التفاعل للتعاملات التالية:



3 - ثابت التوازن K:

عندما تبلغ الجملة الكيميائية حالة توازنها النهائي يكون كسر التفاعل غير مرتبط بالتركيب الابتدائي للجملة فيؤول كسر التفاعل إلى

$$K = Q_{rf} = \frac{[C]^{\gamma_f} \cdot [D]^{\delta_f}}{[A]^{\alpha_f} \cdot [B]^{\beta_f}}$$

قيمة K ثابت التوازن النهائي.

ملاحظة:

- ✓ ثابت التوازن مقدار يتعلق بدرجة الحرارة فقط ولا يتعلق بالحالة الابتدائية للجملة.
- ✓ إذا كان ثابت التوازن $K > 10^4$ فإن التفاعل تام.

4 - علاقة النسبة النهائية لتدم التفاعل τ_f مع ثابت التوازن K:

$$K = \frac{\tau_f^2}{1 - \tau_f} C$$

مثال تطبيقي:

نعتبر محلولين لحمض الايثانويك CH_3COOH عند نفس درجة الحرارة $25^\circ C$

المحلول (S_1) تركيزه المولي $C_1 = 10^{-2} mol/L$ وله $pH = 3,4$

المحلول (S_2) تركيزه المولي $C_2 = 5 \cdot 10^{-3} mol/L$ وله $pH = 3,56$

1- أكتب معادلة انحلال الحمض في الماء ثم انشئ جدول التقدم للتفاعل.

2- أثبت أن عبارة ثابت التوازن K تعطى بالعلاقة $K = \frac{\tau_f^2}{1 - \tau_f} C$

3- أحسب ثابت التوازن في كل حالة ماذا تستنتج؟

الحل:

معادلة انحلال الحمض: $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$

$$[CH_3COOH]_f = C(1 - \tau_f)$$

بالتعويض في العلاقة (1)

$$K = \frac{\tau_f \cdot C \times \tau_f \cdot C}{C(1 - \tau_f)} = \frac{\tau_f^2}{1 - \tau_f} C$$

حساب ثابت التوازن K

$$\tau_{f(1)} = \frac{10^{-3,4}}{10^{-2}} = 4 \cdot 10^{-2} = 4\%$$

$$\tau_{f(2)} = \frac{10^{-3,56}}{10^{-2}} = 5,5 \cdot 10^{-2} = 5,5\%$$

$$K_{(1)} = \frac{(4 \cdot 10^{-2})^2}{1 - 4 \cdot 10^{-2}} \cdot 10^{-2} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{(2)} = \frac{(5,5 \cdot 10^{-2})^2}{1 - 5,5 \cdot 10^{-2}} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

نستنتج: تزداد قيمة τ_f كلما كان المحلول ممددا اما K يبقى ثابت لكل المحاليل ذات نفس الحمض.

جدول التقدم:

المعادلة	AH +	H ₂ O =	A ⁻ +	H ₃ O ⁺
x = 0	C.V		0	0
x(t)	CV - x	بوفرة	x	x
x _f	CV - x _f		x _f	x _f

أثبتت عبارة ثابت التوازن K

$$K = \frac{[H_3O^+]_f \cdot [CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} \dots (1)$$

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

$$[H_3O^+]_f = \tau_f \cdot C$$

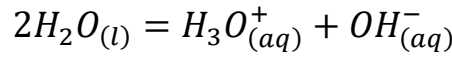
من جدول التقدم

$$[H_3O^+]_f = [CH_3COO^-]_f = \tau_f \cdot C$$

$$[CH_3COOH]_f = C - \frac{x_f}{V} = C - [H_3O^+]_f \Rightarrow$$

❖ التحولات حمض أساس.

1 - التشرد الذاتي للماء:



$$Ke = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

$$pKe = 14 \quad ; \quad pKe = -\text{Log}Ke \quad ; \quad Ke = 10^{-pKe}$$

الماء المقطر يتفكك ذاتيا وفق المعادلة:

عند 25°C يكون الجداء الشاردي للماء

2 - ثابت الحموضة K_a و pK_a للثنائية (أساس/حمض)للتمييز بين الأحماض الضعيفة فيما بينها والتميز بين الأسس الضعيفة فيما بينها نعرف مقدارا كيميائيا ندعوه ثابت الحموضة K_a 

❖ نمذج معادلة انحلال الحمض في الماء

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

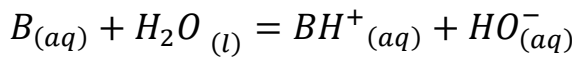
ملاحظة:

بصفة عامة وفي أي محلول مائي يعطى ثابت الحموضة بالعلاقة التالية

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_f \cdot [\text{الأساس}]_f}{[\text{الحمض}]_f}$$

نعرف pK_a للثنائية (AH/H^-) كما يلي:

$$K_a = 10^{-pK_a} \Leftrightarrow pK_a = -\text{Log}K_a$$



❖ هام جدا من أجل انحلال أساس في الماء

نعرف ثابت الحموضة للثنائية (BH^+/B)

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_f \cdot [B]_f}{[BH^+]_f}$$

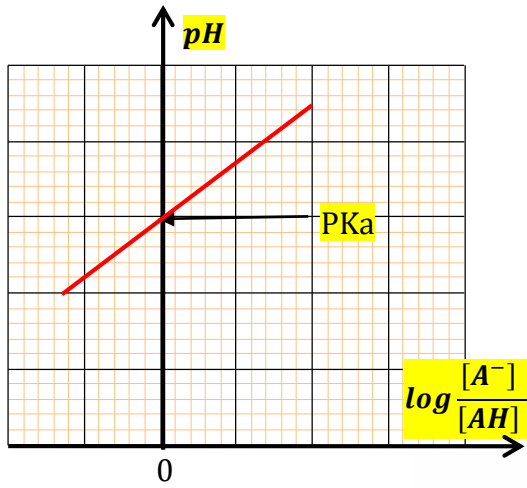
ثابت التوازن للتفاعل السابق يعطى ب

$$K = \frac{[BH^+]_f \cdot [HO^-]_f}{[B]_f} = \frac{[BH^+]_f \cdot [HO^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[B_{(aq)}]_f \cdot [H_3O^+]_f} = \frac{Ke}{K_a}$$

ملاحظة:

✓ الحمض يكون اقوى كلما كان K_a أكبر أي pK_a أصغر.✓ الأساس يكون اقوى كلما كان K_a أصغر أي pK_a أكبر.

3 - العلاقة بين pH و pK_a (علاقة أندرسون)



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

$$\frac{10^{-PKa}}{10^{-pH}} = \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} \Leftrightarrow 10^{-PKa+pH} = \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$$

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

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

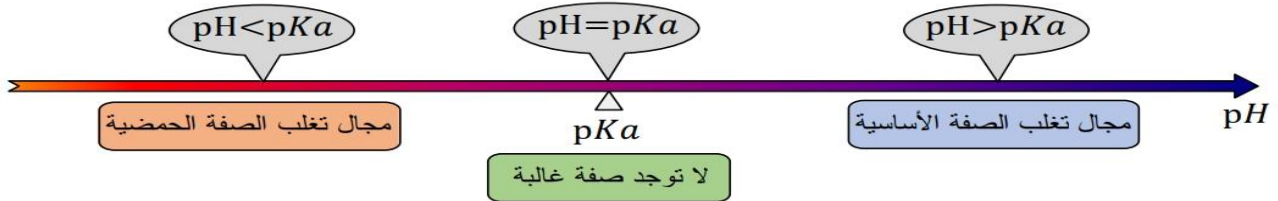
4 - مجالات تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية للثنائية (AH/H^-) :

لدينا العلاقة $pH = PKa + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$ نميز ثلاثة حالات:

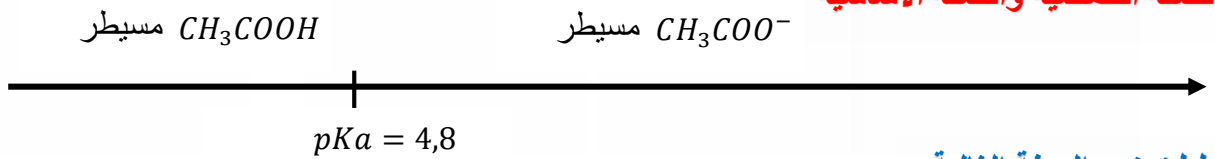
❖ إذا كان $pH = pK_a$ فإن $[A^-]_f = [HA]_f$ ، فإنه لا توجد صفة غالبية.

❖ إذا كان $pH < pK_a$ فإن $[A^-]_f < [HA]_f$ ، فإن الصفة الحمضية هي الغالبة.

❖ إذا كان $pH > pK_a$ فإن $[A^-]_f > [HA]_f$ ، فإن الصفة الأساسية هي الغالبة.

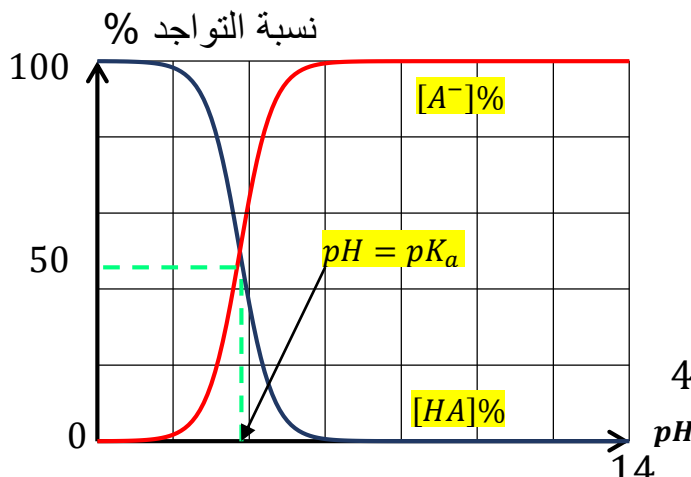


مثال: لدينا الثنائية (CH_3COOH/CH_3COO^-) حيث إن $pK_a = 4,8$ على مخطط مدرج ال pH بين مجالات تغلب تفوق الصفة الحمضية والصفة الأساسية



4 -1 مخطط توزيع الصفة الغالبة:

مخطط يمثل النسبة المئوية للصفة الحمضية والصفة الأساسية بدلالة pH



5 - الكاشف الملون:

✓ عبارة عن ثنائية (أساس/حمض) يتغير لونه حسب الوسط الموجود فيه حمض أو أساس.

❖ يرمز للثنائية (أساس/حمض) للكاشف الملون بـ (HIn / In^-)

❖ يتفكك الكاشف الملون في الماء حسب المعادلة التالية: $HIn_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + In^-_{(aq)}$

❖ المعايرة الـ pH مترية. معايرة حمض ضعيف بأساس قوي.

- الأدوات المستعملة: كأس بيشر سعته (250 ml) - ميزان - حمض الايثانويك CH_3COOH - ماصة عيارية - الماء المقطر - محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+_{(aq)}, OH^-_{(aq)})$ - كواشف ملونة - مخلط مغناطيسي - سحاحة - ماصة عيارية - إجابة - مقياس pH متر

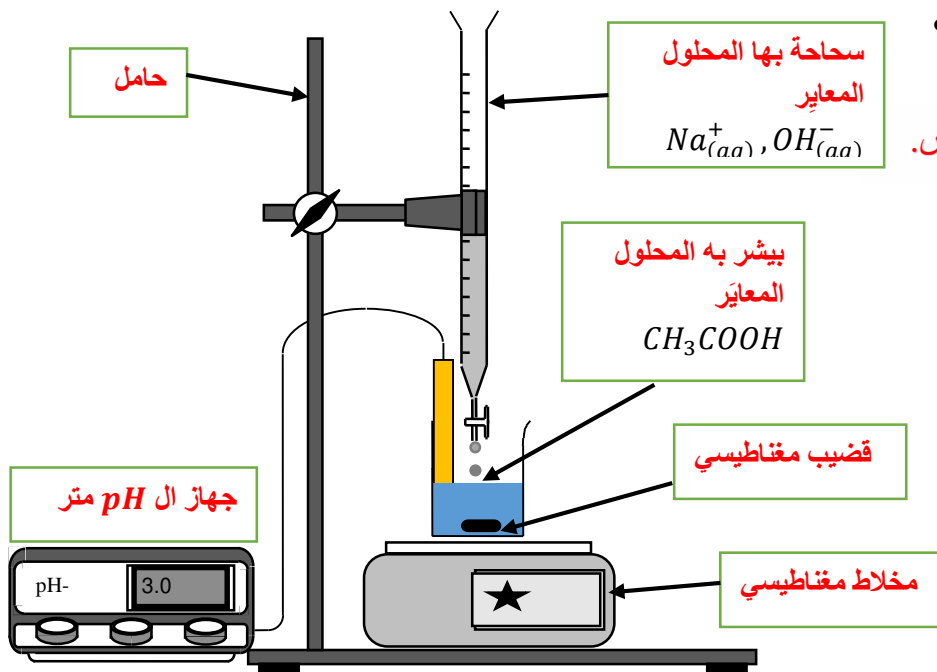
العمل التجريبي

1 - النشاط التجريبي: معايرة محلول حمض الايثانويك بمحلول الصود.

البروتوكول التجريبي لعملية المعايرة:

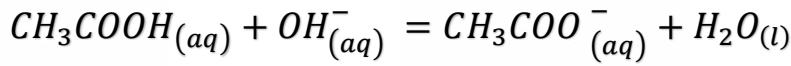
- نملا السحاحة بالمحلول المُعاير (محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+_{(aq)}, OH^-_{(aq)})$ معلوم التركيز $C_b = 0,1mol/L$ ونضبط سطحه الحر على التدريجة 0 من السحاحة.
- بواسطة ماصة عيارية سعته 10ml نأخذ حجما قدره $V_a = 10 ml$ من محلول لحمض الايثانويك (المحلول المُعاير) ونضعه في كأس البيشر فوق المخلط المغناطيسي.
- نغمر مسبار مقياس الـ pH متر في محلول حمض الايثانويك الموجود في البيشر ونضيف له كمية من الماء المقطر حتى يكون المسبار مغمورا بما فيه الكفاية ثم نشغل المخلط المغناطيسي.
- نسجل قيمة pH محلول الايثانويك قبل بداية عملية المعايرة.
- نفتح صنوبر السحاحة ببطء بعد سكب $V_b = 1ml$ من محلول الصود إلى محلول حمض الايثانويك نسجل قيمة pH بعدما تستقر قيمته.
- نكرر العملية من أجل حجوم مختلفة V_b لمحلول الصود وندون النتائج في الجدول التالي.

$V_b(ml)$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	3,14	3,75	4,07	4,29	4,47	4,65	4,82	5,01	5,23
$V_b(ml)$	9	9,5	10	10,5	11	12	13	14	15
pH	5,6	5,87	6,43	9,85	10,81	11,45	11,7	11,83	11,92

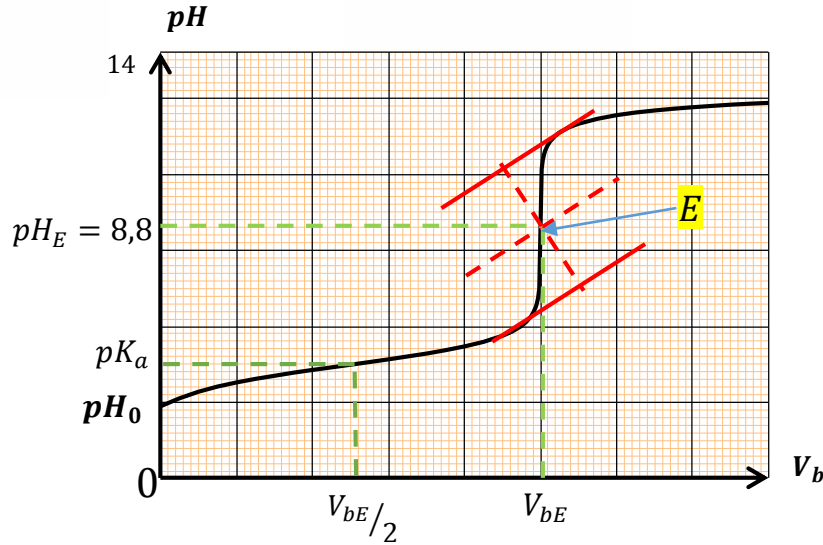


- هل اضافة الماء تؤثر على عملية المعايرة؟ لا تتغير كمية الحمض الابتدائية بإضافة الماء تسمح بجعل المسبار مغمورا في الحمض.
- أرسم مخططا توضيحيا لعملية المعايرة

3- أكتب معادلة تفاعل المعايرة



4- أرسم المنحنى البياني $pH = f(V_b)$



5- حلل أجزاء المنحنى مبينا في كل جزء منه المتفاعل المدد وطبيعة المحلول

✓ من أجل $0 \leq V_b \leq 10ml$ يزداد ال pH ببطئ ومنه المتفاعل المدد شوارد $HO_{(aq)}^-$ المحلول حامضي.

✓ من أجل $10ml \leq V_b \leq 10,5ml$ يزداد ال pH بشدة هذه المنطقة تشمل نقطة التكافؤ يكون المزيج في الشروط الستوكيومترية.

✓ من أجل $10,5ml \leq V_b$ يزداد ال pH ببطئ وينتهي إلى قيمة حدية ومنه المتفاعل المدد هو $CH_3COOH_{(aq)}$ طبيعة المحلول قاعدي.

6- حدد من البيان إحداثيات نقطة التكافؤ

$$(pH_E = 8,8 \quad V_{bE} = 10,24ml)$$

7- أنجز جدول لتقدم تفاعل المعايرة واستنتج العلاقة التي تربط C_a ب C_b ، V_a و V_{bE} حجم محلول الصود المضاف حتى نقطة التكافؤ ثم إستنتج قيمة C_a التركيز المولي للمحلول الحمضي

معادلة التفاعل		$CH_3COOH_{(aq)} + OH_{(aq)}^- = CH_3COO_{(aq)}^- + H_2O_{(l)}$			
حالة الجملة	تقدم التفاعل	كميات المادة بالمول			
الابتدائية	$x = 0$	$C_a \cdot V_a$	$C_b \cdot V_b$	0	زيادة
عند التكافؤ	x_E	$C_a \cdot V_a - x_E$	$C_b \cdot V_{bE} - x_E$	x_E	زيادة

عند التكافؤ يكون المزيج ستوكيومتري

$$\begin{cases} C_a \cdot V_a - x_E = 0 \\ C_b \cdot V_{bE} - x_E = 0 \end{cases} \Leftrightarrow C_b \cdot V_{bE} = C_a \cdot V_a$$

استنتاج قيمة C_a

$$C_b \cdot V_{bE} = C_a \cdot V_a \Leftrightarrow C_a = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a} = \frac{0,1 \times 10,24}{10} \Rightarrow C_a = 0,1024mol/L$$

8- ماذا تمثل النقطة التي يكون فيها $V_b = \frac{V_{bE}}{2}$ حدد بيانيا قيمة ال pH الموافقة لها. ماذا تمثل هذه القيمة؟

هي نقطة نصف التكافؤ E' قيمتها بيانيا $(V_b = \frac{V_{bE}}{2} = \frac{10,24}{2} = 5,12ml)$ قيمة ال pH الموافقة لها $pH_{E'} = 4,8$ تمثل قيمة ال pKa $pH_{E'} = pKa = 4,8$

9- أحسب ثابت التوازن K للتفاعل الحادث ماذا تستنتج؟

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f \cdot [HO^-]_f} = \frac{[CH_3COO^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f \cdot [HO^-]_f \cdot [H_3O^+]_f} = \frac{Ka}{Ke} = \frac{10^{-pKa}}{10^{pKe}} \Rightarrow$$

$$K = 10^{-pKa+pKe} = 10^{-4,8+14} \Rightarrow K = 10^{9,2}$$

نستنتج أن تفاعل المعايرة تام لأن $K = 10^{9,2} > 10^4$

10- في غياب ال pH ما هو الكاشف المناسب لهذه المعايرة من بين الكواشف التالية:

الكاشف الملون	الهيليانتين	أزرق البروموتيمول	الفينول فتالين
مجال التغير اللوني	4,4 – 3,2	7,6 – 6,2	10,0 – 8,2

بما أن $pH_E = 8,8$ فإن الفينول فتالين هو الكاشف المناسب لهذه المعايرة لأن مجال تغيره اللوني يشمل نقطة التكافؤ.