◄كترميز فقط : (نهائي = عند التوازن) ($éq = f$)

الحمض : هو كُل فرد كيميائي قادر على فُقدان بروتون هيدروجيني H^+ خلال تحول كيميائي (الأساس: القدرة على الإكتساب)

الحمض أو الأساس القوي : هو الذي يكون تفككُهُ كلي في الماء (الحمض أو الأساس الضعيف : يكون تفككُهُ جُزئي في الماء)

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

$$pH = -log\,[H_3O^+] \Leftarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

- حيث أن p رمز رياضي يوافق القيمة $(-log)$ ، واللوغاريتم العُشري log هي الدالة العكسية لأس 10 أي :

$$10^{logx} = x \quad \text{و} \quad log\,10^x = x$$

- إذن توجد علاقة عكسية بين الـ pH و تركيز شاردة الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ ، كلما زادت الـ pH تنقص $[H_3O^+]$

② يتفكك الماء ذاتيا وفق المعادلة التالية : $2H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

عند حساب ثابت التوازن لهذه المعادلة نجد : $K = K_e = [OH^-]_f \times [H_3O^+]_f$

نسميه الجداء الشاردي للماء ويُعطى بقيمة ثابتة عند 25° : $K_e = 10^{-14}$ أي : $pKe = 14$

حيث : $K_e = 10^{-pKe}$ و $pKe = -log\,Ke$

③علاقة التقدم النهائي τ_f :

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

عند تفاعل حمض تركيزهُ C مع الماء	عند تفاعل أساس تركيزهُ C مع الماء
$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]_f\,V}{CV} = \frac{[H_3O^+]_f}{C} = \frac{10^{-pH}}{C}$	$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[OH^-]_f\,V}{CV} = \frac{[OH^-]_f}{C} = \frac{10^{pH\,-14}}{C}$
	- 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 تركيزهُ C : $[H_3O^+]_f = C \Rightarrow \frac{[H_3O^+]_f}{C} = 1 \Rightarrow \tau_f = 1$
- في حالة أساس قوي تركيزهُ C : $[OH^-]_f = C \Rightarrow \frac{[OH^-]_f}{C} = 1 \Rightarrow \tau_f = 1$

www.dzexams.com

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

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

⑤ ثابت الحموضة Ka :

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

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

- ننطلق من علاقة ثابت الحموضة Ka , وندخل اللوغالايتم العُشري للطرفين وبالتبسيط نجد :

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

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

يكون الحمض الضعيف أقوى من حمض ضعيف آخر كلما:		يكون الأساس الضعيف أقوى من أساس ضعيف آخر كلما:	
• كان الـpH أقل • كان $[H_3O^+]$ أكبر • كان τ_f أكبر ..... • كان Ka أكبر • pKa أقل	شرط أن يكون لديهما نفس التركيز ..... نقارن بينهما بصفة عامة	• كان الـpH أكبر • كان $[H_3O^+]$ أقل • كان $[OH^-]$ أكبر • كان τ_f أكبر ..... • كان Ka أقل • pKa أكبر	شرط أن يكون لديهما نفس التركيز ..... نقا رن بينهما بصفة عامة

⑧ مجال تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية : في الأحماض الضعيفة لكي يتغلب حمض على أساسه المرافق او العكس , أو في الأسس الضعيفة لكي يتغلب الأسا س على حمضه المرافق أو العكس , وجب المقارنة بين قيمة الـpH لهذا الحمض او الأساس بالـpKa الخاصة به حيث :

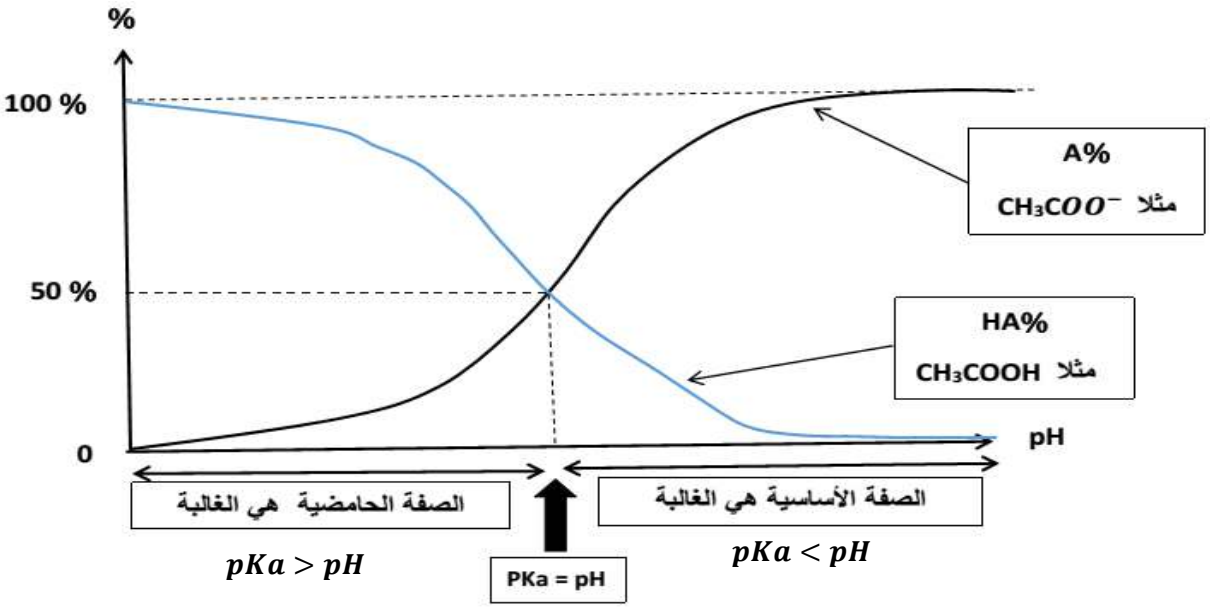
- $pH > pKa \Leftarrow [\text{الحمض}]_f > [\text{الأساس}]_f \Leftarrow$ الصفة الغالبة هي الأساسية
- $pH < pKa \Leftarrow [\text{الحمض}]_f < [\text{الأساس}]_f \Leftarrow$ الصفة الغالبة هي الحمضية
- $pH = pKa \Leftarrow [\text{الحمض}]_f = [\text{الأساس}]_f \Leftarrow$ لا توجد صفة غالبة

www.dzexams.com

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

- حمض الميثانويك $pKa(HCOOH\ /\ HCOO^-) = 3,8$
- حمض البنزويك $pKa(C_6H_5COOH\ /\ C_6H_5COO^-) = 4,2$
- حمض الإيثانويك $pKa(CH_3COOH\ /\ CH_3COO^-) = 4,8$
- شاردة الأمونيوم $pKa(NH_4^+\ /NH_3) = 9,2$

- الجدول موجود في الكتاب المدرسي صفحة **198**

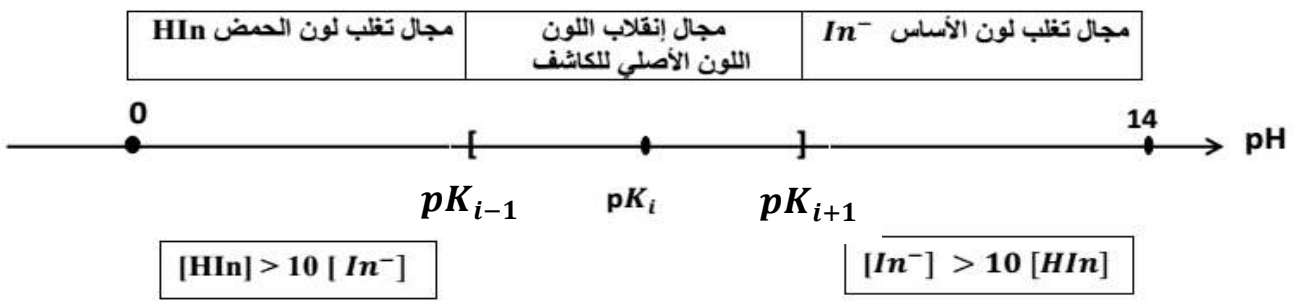


اعتمادا على علاقة آندرسون : $pH = pKa + \log \frac{[\text{الاساس}]_f}{[\text{الحمض}]_f}$

- فإذا كان: $[\text{الحمض}]_f = [\text{الاساس}]_f$ معناها : $pH = pKa + \log 1$ أي : $pH = pKa$
- فإذا كان: $pH < pKa$ معناها : $pKa + \log \frac{[\text{الاساس}]_f}{[\text{الحمض}]_f} < pKa$ أي : $\log \frac{[\text{الاساس}]_f}{[\text{الحمض}]_f} < 0$

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

الكاشف الملون (*Indicateur*) : الكواشف الملونة هي عبارة عن أحماض ضعيفة نرمز لثنائتها بـ (HIn/In^-) , نقبل تجريبيا أنهُ عندما يكون $[HIn] > 10\ [In^-]$ فإن اللون الغالب هو لون الحمض HIn (والعكس صحيح) فيكون :



www.dzexams.com

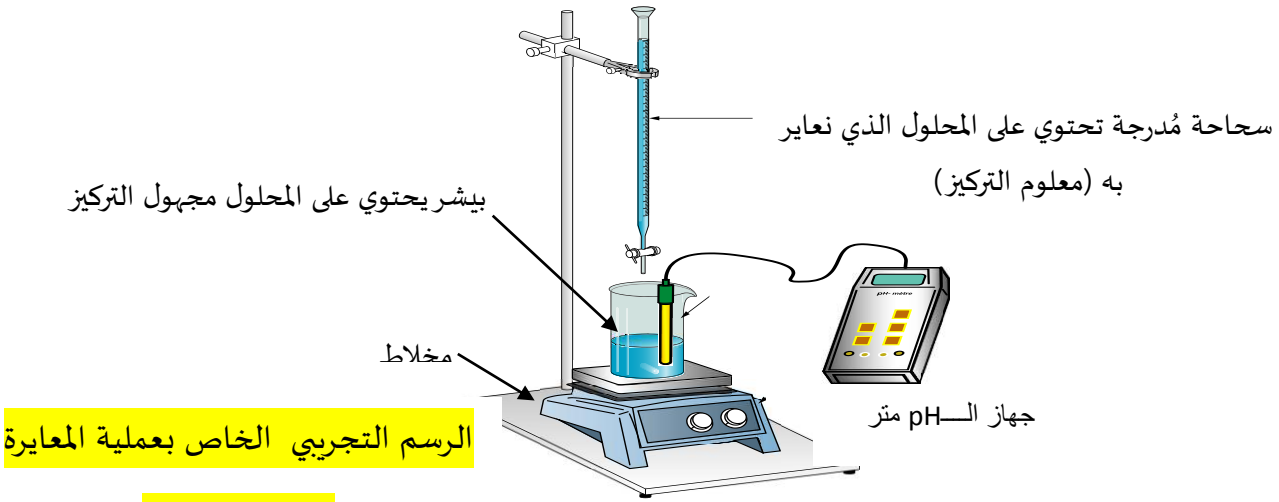
⑩ المعايرة (أساس / حمض) : البروتوكول التجريبي :

الهدف : تحديد تركيز مُعين لحمض أو أساس مجهول

الأدوات والمواد المستعملة : المحلول المعايِر و المعايَر , سحاحة مُدرجة , بيشر , مخلاط مغناطيسي , قضيب ممغنط , جهاز الـ pH متر , حامل .

الخطوات

- نملأ السحاحة المُدرجة بالمحلول الذي نريد أن نُعاير به (المعايِر) , ونضبطها عند الصفر .
- نضع في البيشر أسفل السحاحة حجم معلوم للمحلول الذي نريد مُعايرتُهُ (المعايَر) , ذو التركيزُهُ المجهول , ونضع تحت البيشر مخلاط مغناطيسي .
- نقوم بغمس جهاز الـ pH متر في البيشر ونشدُهُ 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 $pH = f(V)$.



الرسم التجريبي الخاص بعملية المعايرة

حمض – أساس

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

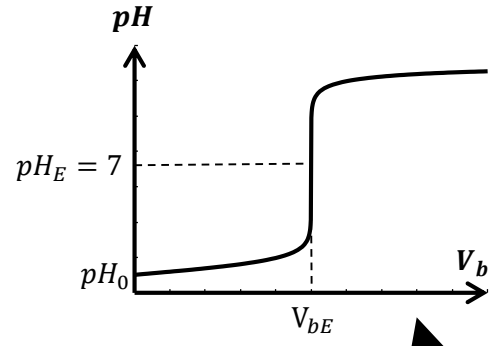
يفقد جهاز الpH متر دقته بعد إستعماله مخبريا لذلك وجب ضبطهُ عند كل إستعمال ونلخص هذه العملية :

- 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 الـpH متر)

www.dzexams.com

① معايرة حمض قوي بأساس قوي :



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

$$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$$

عند وضع مسبار الـ pH مترفي البيشر يسجل القيمة pH_0 وتمثل قيمة الـ pH للمحلول الموجود في البيشر قبل المعايرة .

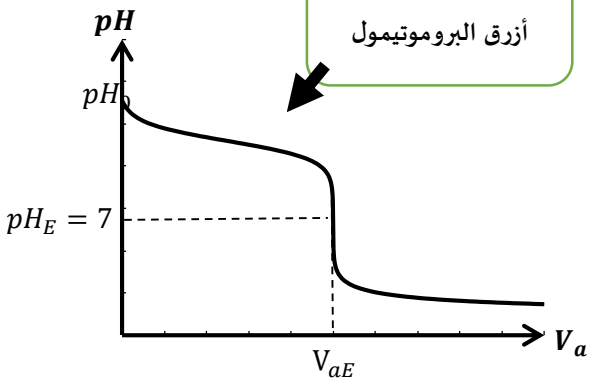
بالنسبة للشوارد المتفرجة , تركيزها ثابت وقيمتُهُ :

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

عند نقطة التكافؤ يكون تركيز الأفراد :

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

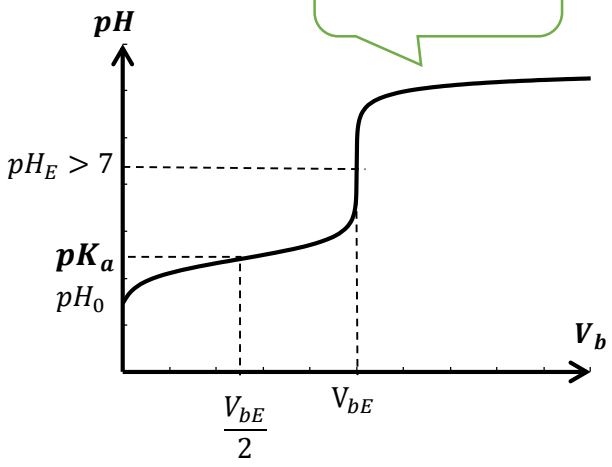
② معايرة أساس قوي بحمض قوي : كُل شيء مماثل لما سبق , الفرق فقط في البيان يكون مقلوب , أي :



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

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

③ معايرة حمض ضعيف بأساس قوي :



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

$$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$$

تراكيز الأفراد عند نقطة التكافؤ :

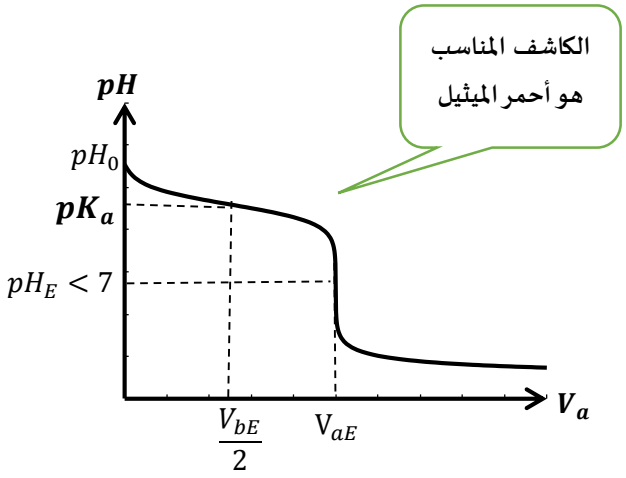
$$[H_3O^+] = 10^{-pH_E}$$

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

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

④ معايرة أساس ضعيف بحمض قوي :

معايرة حمض ضعيف بأساس قوي :



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

$$H_3O^+ + NH_3 = NH_4^+ + H_2O$$

تراكيز الأفراد عند نقطة التكافؤ :

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

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

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

www.dzexams.com

العلاقات الواردة والمتكررة في الباكالوريات:

جدول التقدم في حالة تفاعل حمض مع الماء :

		$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
الحالة	التقدم	كميـة المـادة بالمــول			
الإبتدائية	$x = 0$	CV	بزيادة	0	0
الإنتقالية	$x(t)$	$CV - x$	بزيادة	x	x
النهائية	x_f	$CV - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

العلاقة	الإثبات
- حالة تفاعل حمض ضعيف في الماء , تركيزهُ C ① (علوم تجريبية 2009) : $$Ka = \frac{\tau_f^2 \cdot c}{1 - \tau_f}$$ - ②(تقني 2011) $$K = Q_{r(éq)} = \frac{[H_3O^+]^2{}_f}{C - [H_3O^+]_f}$$ 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 : $$\left\{\begin{array}{c}[H_3O^+] = [A^-] = \frac{x_f}{V} \\ [AH] = C - [H_3O^+] = \frac{CV - x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} = C - [H_3O^+]\end{array}\right\}$$ - كذالـك : $$\blacktriangleright Ka = \frac{[H_3O^+]_f\ [A^-]_f}{[AH]_f} = \frac{[H_3O^+]_f\ [H_3O^+]_f}{C - [H_3O^+]_f} = \frac{[H_3O^+]^2{}_f}{C - [H_3O^+]_f}$$ ● وفي حالة الحمض لدينا : $\tau_f = \frac{[H_3O^+]}{c}$ أي $[H_3O^+]_f = \tau_f . c$ ● نعوض قيمة $[H_3O^+]$ في عبارة Ka وبالتبسيط : $$Ka = \frac{\tau_f^2 \cdot c}{1 - \tau_f}$$
④(تقني 2012) حالة تفاعل حمض ضعيف في الماء , تركيزهُ 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 $x_{max} = cV$ - ولدينا : $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$ أي : $x_f = \tau_f \times x_{max}$ أي : $$Q_{r(éq)} = \frac{x_f{}^2}{V(CV - x_f)} = \frac{(\tau_f . x_{max})^2}{V(CV - \tau_f . x_{max})}$$ $$= \frac{\tau_f{}^2 . x_{max}{}^2}{x_{max} V(1 - \tau_f .)} = \frac{x_{max} \cdot \tau_f^2}{V_0(1 - \tau_f)}$$

www.dzexams.com

⑤ (تقني 2013)

- علاقة أندرسون المهمة .

$$pH = pKa + \log\frac{[A^-]_{éq}}{[AH]_{éq}}$$

- حيث :

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

من علاقة ثابت الحموضة :

$$Ka = \frac{[H_3O^+]_{éq} \cdot [A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}$$

ندخل الـ log على الطرفين

$$-\log Ka = -\log\left(\frac{[H_3O^+]_{éq} \cdot [A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}\right)$$

$$Pka = -\log[H_3O^+]_{éq} - \log\frac{[A^-]_{éq}}{[AH]_{éq}}$$

$$pH = pKa + \log\frac{[A^-]_{éq}}{[AH]_{éq}}$$

⑥(تقني 2016)

- حالة تفاعل حمض ضعيف في الماء , تركيزهُ c .

لدينا : $\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C}$ أي : $[H_3O^+]_f = [A^-]_f = \tau_f . c$

و $[HA]_{éq} = c - [H_3O^+]_f$

- نقوم تعويضها في علاقة أندرسون ونختزل فقط .

$$pH = pKa + \log\left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f}\right)$$

⑦(تجريبية 2019)

◄ من علاقة أندرسون $pH = pKa + \log\frac{[A^-]_{éq}}{[AH]_{éq}}$

أي :

$$pH = pKa + \log[A^-]_{éq} - \log[HA]_{éq}$$

◄ و مـن جدول التقـدم : $[A^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq}$

معناها : $\log[A^-]_{éq} = \log[H_3O^+]_{éq}$

أي :

$$pH = pKa + \log[H_3O^+]_{éq} - \log[HA]_{éq}$$

$$pH = pKa - pH - \log[HA]_{éq}$$

$$2\,pH = pKa - \log[HA]_{éq}$$

أي :

$$pH = -\frac{1}{2}Log[AH]_{éq} + \frac{1}{2}pKa$$

⑧ (تقني 2019)

في المعطيات صرح بإهمال الأساس المرافق للحمض $[A^-]$ أمام تركيز الحمض c حيث ($[H_3O^+] = [A^-]$)

أي : $c \gg\gg [A^-]_f$

(في حالة الأحماض الضعيفة جداا)

◄ حسب علاقة اندرسون : $pH = pKa + \log\frac{[A^-]_{éq}}{[AH]_{éq}}$

◄ أي :

$$pH = pKa + \log[H_3O^+]_{éq} - \log[HA]_{éq}$$

◄ كما سبق ذكرهُ :

$$\left\{\begin{matrix}[H_3O^+] = [A^-] \\ [AH] = c - [H_3O^+]\end{matrix}\right\}$$

- في حالة الحمض الضعيف جدا :

$[AH] = C - [H_3O^+] = C$

ونعوض في علاقة أندرسون نجد :

$$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log c)$$

www.dzexams.com

⑨ (تقني 2013) ◄ في بعض حالات المعايرة فقط (ويُشترط أن المزيج الإبتدائي للمتفاعلات لهُ نفس كمية المادة $(n_0 = n_0$

	$CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + NH_4^+{}_{(aq)}$			
التقدم	كميـة المـادة بالمـول			
$x = 0$	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 :

▶ $K = \frac{[CH_3COO^-]_{éq}\,[NH_4^+]_{éq}}{[NH_3]_{éq}\;[CH_3COOH]_{éq}} = \frac{x_f \times x_f}{(n_0 - x_f)\times(n_0 - x_f)}$ ⇒ $K = \frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2}$

◄ بوضع الجذر في الطرفين نجد : $\sqrt{K} = \sqrt{\frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2}}$ ⇐ $\sqrt{K} = \frac{x_f}{n_0 - x_f}$

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

◄ $\frac{x_f}{x_{max}} = \frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$ ⇐ $\tau_f = \frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$

⑩ العلاقة بين K و K_a :

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

◄ مثال : $HCOOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = HCOO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

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

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

◄ مثال : $NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = NH_4^+{}_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

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

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

$$K = \frac{[NH_4^+]_f \times [OH^-]_f}{[NH_3]_f} \times \frac{[H_3O^+]_f}{[H_3O^+]_f} = [H_3O^+]_f \times [OH^-]_f \qquad \frac{[NH_4^+]_f}{[NH_3]_f\;[H_3O^+]_f} = K_e\,\frac{1}{Ka}$$

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

- -

www.dzexams.com