# تطور جملة كيميائية نحو حالة توازن

3 ع ت + 3 ر + 3 ت ر | Bac 2022

❖ **مفهوم الحمض $AH$ حسب برونشد:** هو كل نوع كيميائي قادر على فقد ( منح ) بروتون $H^+$ أو أكثر.

**مثل :** $HCl$ ، $HI$ ، $HNO_3$ ، $H_2O$ .

❖ **مفهوم الأساس $B$ حسب برونشد :** هو كل نوع كيميائي قادر على كسب ( التقاط) بروتون $H^+$ أو أكثر

**مثل :** $NH_3$ ، $H_2O$ ، $CH_3COO^-$ ، $HCO^-$ .

---

❖ **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 ـ1ـ (الحمض)**

$$HSO_4^- = SO_4^{2-} + H^+$$

**مثال ـ2ـ (الأساس)**

$$NH_3^+ + H^+ = NH_4^+$$

---

❖ **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 الحمضي | المحلول الأساسي |
|---|---|
| إنحلال حمض في الماء يعطي محلول حمضي $(H_3O^+)$<br>$AH + H_2O = A^- + H_3O^+$ | إنحلال أساس في الماء يعطي محلول أساسي $(OH^-)$<br>$B + H_2O = BH^+ + OH^-$ |
| **الحمض القوي** | **الأساس القوي** |
| هو الحمض الذي يتفاعل كليا في الماء (تفكك تام)<br>ويكون : $C_0 = [H_3O^+]$ | هو الأساس الذي يتفكك (ينحل) كليا في الماء<br>ويتحقق فيه : $C_0 = [OH^-]$ |
| **الحمض الضعيف** | **الأساس الضعيف** |
| هو الحمض الذي يتفكك جزئيا في الماء<br>حيث يكون : $C_0 \succ [H_3O^+]$ | هو الأساس الذي يتفكك جزئيا في الماء<br>ويتحقق فيه : $C_0 \succ [OH^-]$ |

❖ **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 كليا – تفاعل تام)

## نسبة التقدم النهائي $\tau_f$

هي النسبة بين التقدم النهائي $x_f$ والتقدم الأعظمي $x_{max}$ تعطى بالعلاقة

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

- إذا كان $\tau_f = 1$ يكون التفاعل تام .
- إذا كان $\tau_f \prec 1$ فإن التفاعل غير تام .

## pH المحاليل المائية

يعرف بالعلاقة $pH = -\log\left[H_3O^+\right]$

(خاص بالمحاليل الممددة)

ومنه نكتب : $\left[H_3O^+\right] = 10^{-pH}$

## الجداء الشاردي للماء Ke

يتفكك الماء ذاتيا $2H_2O = H_3O^+ + OH^-$

يعرف الجداء الشاردي بالعلاقة :

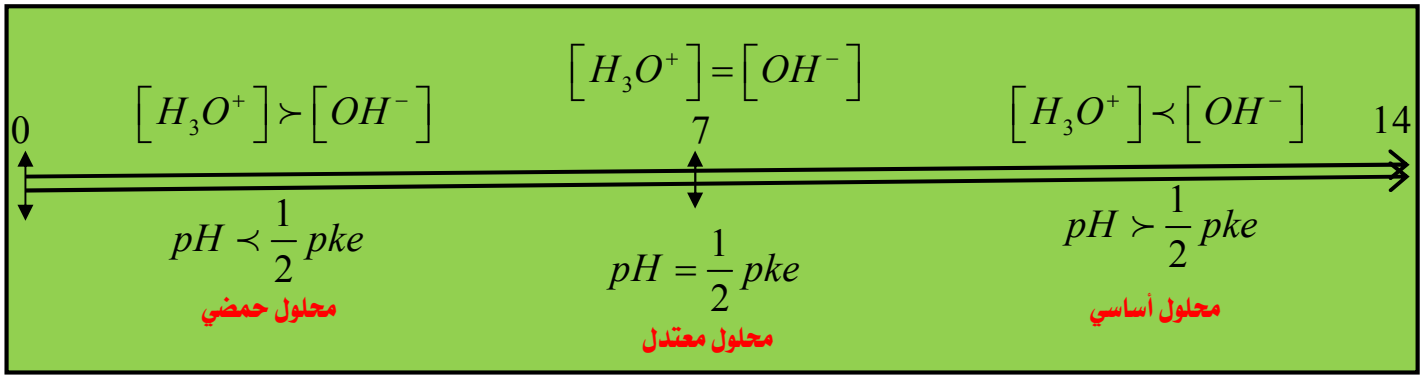
$Ke = \left[H_3O^+\right]\left[OH^-\right] = 10^{-14} = 10^{-Pke}$ ←

ومنه نكتب : $pke = -\log Ke = 14$ في $25^\circ C$

## 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 : $\left[0-14\right]$ حيث:

$pH \prec 7$ المحلول المائي حمضي ، $pH = 7$ المحلول المائي معتدل ، $pH \succ 7$ المحلول المائي أساسي




❖ **كسر التفاعل $Q_r$** : ليكن التفاعل المنمذج بالمعادلة : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

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

حيث : $K$ **هو ثابت التوازن** ويمثل كسر التفاعل النهائي $Q_{rf}$ أي : $K = Q_{rf}$ **تنبيه**:تفاعل تام يكون $K \succ 10^4$ .

تفاعل محدود يكون $K \prec 10^4$ .

**ملاحظات** : $Q_r$ يتعلق بدرجة الحرارة ، ولا يتعلق بتركيب المزيج الإبتدائي .

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 $\left[H_2O\right] = \left[A_{(S)}\right] = \left[A_{(g)}\right] = 1$ .

❖ **حالة التوازن لجملة كيميائية** : عند التوازن يتوقف التفاعل ظاهريا ، لكن مجهريا لا يتوقف بل يكون هناك تفاعلين عكوسين (مباشر وعكوس).

❖ **علاقة $\tau_f$ بثابت التوازن $K$** : في تفاعل بين حمض $AH$ والماء معادلته $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$ تتعلق النسبة النهائية لتقدم التفاعل بثابت التوازن نبرهنها باختصار :لدينا $Q_{r_f} = K = \dfrac{\left[A^-\right]_f \left[H_3O^+\right]_f}{\left[AH\right]_f}$ و $\tau_f = \dfrac{\left[H_3O^+\right]_f}{C}$

بالتبسيط والتعويض نجد: $K = \dfrac{{\tau_f}^2 . C}{1 - \tau_f}$

# ثوابت الحموضة Ka و Pka للثنائيات (أساس/حمض)

## حالة إنحلال حمض AH في الماء

$$AH + H_2O = A^- + H_3O^+$$

نكتب علاقة ثابت الحوضة للثنائية $(AH / A^-)$ كالتالي

$$Ka = \frac{[A^-]_f [H_3O^+]_f}{[AH]_f} = K$$

$$Pka = -\log Ka \qquad Ka = 10^{-Pka}$$ حيث :

## حالة إنحلال أساس $A^-$ في الماء

$$A^- + H_2O = AH + OH^-$$

نكتب : $K = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{Ke}{Ka}$ ; $1/Ka$

نجد : $Ka = \frac{Ke}{K}$ 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 وال 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 : $\overbrace{-\log [H_3O^+]_f}^{pH} = \overbrace{-\log Ka}^{Pka} + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$ وهي من الشكل : $pH = Pka + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$

---

**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:

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

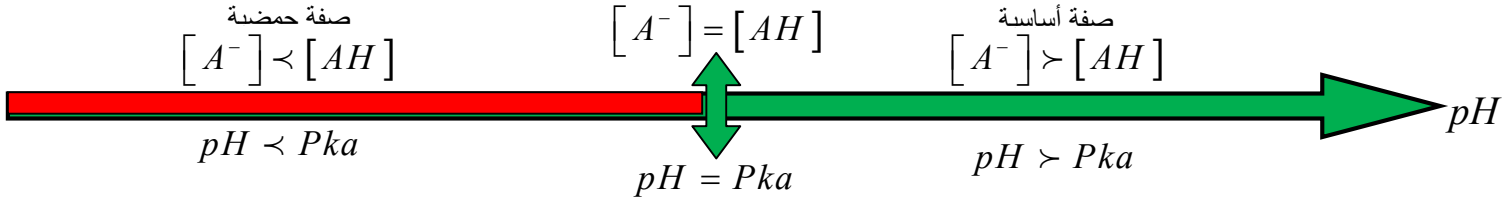
حيث: $Ka_1 = \frac{[A_1^-]_f [H_3O^+]_f}{[A_1H]_f}$ و $\frac{1}{Ka_2} = \frac{[A_2H]_f}{[A_2^-]_f [H_3O^+]_f}$ ومنه نكتب : $K = \frac{Ka_1}{Ka_2} = 10^{Pka_2 - Pka_1}$

# مجال تغلب الصفة الحمضية والأساسية

حسب العلاقة $pH = Pka + \log\frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$ نميز ثلاث حالات :

| إذا كان $pH \succ Pka$ | إذا كان $pH = Pka$ | إذا كان $pH \prec Pka$ |
|---|---|---|
| أي : $pH - Pka \succ 0$<br>$\log\frac{[A^-]_f}{[AH]_f} \succ 0 \Rightarrow \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} \succ 1$<br>إذن: $[A^-]_f \succ [AH]_f$<br>**ومنه الصفة الأساسية هي الغالبة** | أي : $pH - Pka = 0$<br>$\log\frac{[A^-]_f}{[AH]_f} = 0 \Rightarrow \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} = 1$<br>إذن: $[A^-]_f = [AH]_f$<br>**ومنه لا وجود لصفة غالبة** | أي : $pH - Pka \prec 0$<br>$\log\frac{[A^-]_f}{[AH]_f} \prec 0 \Rightarrow \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} \prec 1$<br>إذن: $[A^-]_f \prec [AH]_f$<br>**ومنه الصفة الحمضية 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 الاساسية ، 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 ال $pH$ 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** .
مجال تغيره اللوني $pH[6-7.6]$

---

## 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 ال PHمترية (محذوفة من برنامج هذا الموسم).

---

## تمرين تدريبي (Bac2013 As)

نحضر محلولا مائيا $(S_1)$ لحمض الإيثانويك $CH_3COOH$، وذلك بانحلال كتلة $m = 0,72\,g$ من حمض الإيثانويك النقي في $800\,mL$ من الماء المقطر. في درجة الحرارة $25^oC$، كانت قيمة الـ $pH$ لمحلوله $3,3$.

أ- أحسب $C_1$ التركيز المولي للمحلول $(S_1)$.

ب- أكتب المعادلة المنمذجة لتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء.

جـ- أنشئ جدول تقدم التفاعل.

د- عبر عن التقدم $x_{éq}$ عند التوازن بدلالة $pH$ و $V$ حجم المحلول $(S_1)$.

ه- بين أن قيمة الـ $pKa$ للثنائية $(CH_3COOH/CH_3COO^-)$ هي $4,76$.

2- نمزج حجما $V_1$ من المحلول $(S_1)$ كمية مادته $n_0$ مع حجم $V_2$ من محلول النشادر له نفس كمية المادة $n_0$.

أ- أكتب معادلة التفاعل بين $CH_3COOH$ و $NH_3$.

ب- أحسب ثابت التوازن $K$.

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

د- استنتج قيمة $\tau_{éq}$، ماذا تستنتج؟

**المعطيات:** $pKa\left(NH_4^+/NH_3\right) = 9,2$ ، $M(C) = 12\,g.mol^{-1}$ ، $M(H) = 1\,g.mol^{-1}$ ، $M(O) = 16\,g.mol^{-1}$

## حل التمرين التدريبي

**1- أ- حساب $C_1$ التركيز المولي للمحلول $(S_1)$:**

$$M = 2M_C + 2M_O + 4M_H = 60\,g/mol$$

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

**ب- المعادلة المنمذجة لتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء:**

$$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$$

**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 | $C_1V - x_{éq}$ | بالزيادة | $x_{eq}$ | $x_{eq}$ |

**د- التعبير عن $x_{éq}$ عند التوازن بدلالة $pH$ و $V$:**

$$n_f\left(H_3O^+\right) = x_{éq} = \left[H_3O^+\right]_f V = 10^{-pH}V$$

**ه- برهان قيمة $pKa$:** نعلم أن

$$pH = pKa + \log\frac{\left[CH_3COO^-\right]_f}{\left[CH_3COOH\right]_f} \quad .....(1)$$ ومنه :

$$pKa = pH - \log\frac{\left[CH_3COO^-\right]_f}{\left[CH_3COOH\right]_f}$$ ولدينا من جدول التقدم :

$$n_f\left(CH_3COOH\right) = C_1V - x_{éq}$$ إذن نكتب :

$$\left[CH_3COOH\right]_f = C_1 - \frac{x_{éq}}{V} = C_1 - \left[H_3O^+\right]_f$$ بالتعويض :

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

ت.ع نجد : $pKa = 4,76$

**2-أ – معادلة التفاعل :**

$$CH_3COOH + NH_3 = CH_3COO^- + NH_4^+$$

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

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

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

ومنه : $K = \dfrac{Ka_1}{Ka_2} = \dfrac{10^{-pKa_1}}{10^{-pKa_2}} = 10^{pKa_2 - pKa_1}$ ت ع :

$$K = 2.75\times 10^4$$

**جـ- تبيان أن :** $\tau_{éq} = \dfrac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$

لدينا $K = \dfrac{\left[CH_3COO^-\right]_f\left[NH_4^+\right]_f}{\left[CH_3COOH\right]_f\left[NH_3\right]_f}$

ومنه : $K = \dfrac{\left(\frac{x_{éq}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_0 - x_{éq}}{V}\right)^2} = \dfrac{x_{éq}^{\,2}}{\left(n_0 - x_{éq}\right)^2}$ أي : $\sqrt{K} = \dfrac{x_{éq}}{n_0 - x_{éq}}$

ومنه نجد : $x_{éq} = \dfrac{n_0\sqrt{K}}{\sqrt{K}+1}$ و $x_{max} = n_0$ نجد $\tau_{éq} = \dfrac{x_{éq}}{x_{max}} = \dfrac{\sqrt{K}}{\sqrt{K}+1}$

**د- استنتاج قيمة $\tau_{éq}$:**

$$\tau_{éq} = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K}+1} = \frac{\sqrt{2,75\times 10^4}}{\sqrt{2,75\times 10^4}+1} = 0,99 \approx 1$$

ومنه: التفاعل تام.