



في هذا الدرس يجب أن أعرف أن:

- 1- الحموض والأسس التي أدرسها في هذه الوحدة هي حموض وأسس برونستد - لوري ($Brønsted - Lowry$)
- 2- قوة الحمض وقوة الأسس تتعلق بخواص الروابط في جزيئه، ولا علاقة لها بتركيز المحلول الحمضي أو الأساسي.
- 3- الأسس الهيدروكسيدية $M(OH)_n$ هي أسس برونستد في المحاليل المائية.
- 4- العلاقة $pH = -\text{Log}[H_3O^+]$ تكون أدق كلما كان المحلول المائي ممددا أكثر.
- 5- هناك فرق بين التقدم النهائي والتقدم الأعظمي لتحوّل كيميائي، وأن النسبة بينهما (نسبة التقدم) تحدّد مدى تطوّر التفاعل.
- 6- كميات المادة للمزيج الابتدائي تؤثر على نسبة التقدم النهائي (τ_f).
- 7- كسر التفاعل (Q_r) يعبر عن حالة انتقالية للمزيج المتفاعل، وأن قيمته عند التوازن هي ثابت التوازن (K) أو (Q_{rf}).
- 8- التوازن بالنسبة لجملة هي حالة الجملة حيث تصبح كمية المتفاعلات والنواتج ثابتة.
- 9- درجة الحرارة تؤثر على توازن الجمل الكيميائية، وأن المزيج الابتدائي لا يؤثر على ثابت التوازن.

ملخص الدرس

1- pH محلول مائي:

يُعطي pH المحاليل المائية بالعلاقة $pH = -\text{Log}[H_3O^+]$ ، وتُطبق هذه العلاقة على المحاليل الممدّدة.

يمتد سلم pH المحاليل المائية في الدرجة $25^\circ C$ على المجال $[0 - 14]$

$pH = 7$: المحلول المائي معتدل $pH > 7$: المحلول المائي أساسي (قاعدّي) $pH < 7$: المحلول المائي حامضي

2- تعريف الحمض والأساس حسب نظرية برونستد - لوري:

الحمض هو فرد كيميائي (جزيء أو شاردة) قادر على إعطاء بروتون H^+ في تفاعل كيميائي.

الأساس هو فرد كيميائي (جزيء أو شاردة) قادر على التقاط بروتون H^+ في تفاعل كيميائي.

3- الثنائية أساس / حمض:

عندما يتخلّى الحمض HA على بروتون H^+ يتحول إلى أساسه المرافق A^- : $(HA = A^- + H^+)$ الذي يشكل مع الحمض ثنائية أساس / حمض : HA/A^-

4- المحلول الحمضي والمحلول الأساسي:

هو ناتج وضع المادة المنحلة (حمض أو أساس) في الحالّ (الماء).

- إذا فاعلنا حمضا مع الماء، فإن الماء يلعب دور أساس بالثنائية H_3O^+/H_2O

- إذا فاعلنا أساسا مع الماء، فإن الماء يلعب دور حمض بالثنائية H_2O/HO^-

يحدث التفاعلان: بالنسبة للحمض: $HA + H_2O = A^- + H_3O^+$ ، بالنسبة للأساس: $B + H_2O = BH^+ + HO^-$

5- التقدم النهائي والتقدم الأعظمي:

التقدم النهائي x_f لتحوّل كيميائي هو قيمة التقدم عند انتهاء التفاعل، والتقدم الأعظمي x_m هو قيمة التقدم بفرض أن التحوّل تام.

6- نسبة التقدم النهائي:

نسبة التقدم النهائي τ_f هي النسبة بين التقدم النهائي x_f والتقدم الأعظمي x_m . $\tau_f = \frac{x_f}{x_m}$

- إذا كان $\tau_f = 1$ فإن التفاعل تام ، - إذا كان $\tau_f < 1$ فإن التفاعل غير تام (محدود)

7- التوازن الكيميائي:

تصل جملة كيميائية لحالة التوازن عندما تصبح كمية مادة المتفاعلات والنواتج ثابتة.

8 - كسر التفاعل:

هو عدد مجرد من الوحدة (Q_r) ، يعبر عن النسبة بين جداء تراكيز النواتج و جداء تراكيز المتفاعلات عند لحظة ما من التحول الكيميائي.

$$Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} \quad , \quad aA + bB = cC + dD \quad , \quad \text{نكتب:}$$

ملاحظة: الماء والأجسام الصلبة والرواسب والغازات غير المنحلة لا نأخذها بعين الاعتبار في عبارة Q_r .

9 - ثابت التوازن K :

هو قيمة كسر التفاعل عند حالة توازن الجملة (الحالة النهائية) $K = Q_{rf}$.

- ثابت التوازن لا يتأثر بكميات مادة المزيج الابتدائي - ثابت التوازن يتأثر بدرجة الحرارة.

الدرس

I - الأحماض والأسس حسب نظرية برونستد - لوري

1 - pH وطرق قياسه:

كل المحاليل المائية تحتوي على شوارد الهيدرونيوم (H_3O^+) وشوارد الهيدروكسيد (HO^-).

تعريف pH : هو اللوغاريم العشري لمقلوب التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم $pH = \text{Log} \frac{1}{[H_3O^+]}$

أي: $pH = -\text{Log}[H_3O^+]$ ، وبالتالي $[H_3O^+] = 10^{-pH}$.

مما كان المحلول (حمضيا، قاعديا، معتدلا) نحسب pH بهذه العلاقة.

ملاحظة: بما أن اللوغاريم لا يكون إلا لعدد مجرد من الوحدة، فإننا نكتب $pH = -\text{Log} \frac{[H_3O^+]}{C_0}$ ، حيث C_0 عبارة عن تركيز مولي مرجعي

$C_0 = 1 \text{ mol/L}$ دائما، والتركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم يجب أن يكون بـ mol/L .

مثلا $[H_3O^+] = 4 \text{ mol/m}^3$ ، يكون حينها $pH = -\text{Log}(4 \times 10^{-3}) = 2,4$

للمطالعة:

مصدر الرمز pH : هذا الرمز مختلف عليه بين الكيميائيين نظرا لوفاة صاحبه قبل معرفة قصده بالرمز.

العالم الذي وضع سلم pH هو الدانماركي *Sorensen* في مخبر *Carlsberg* بضواحي *Copenhagen* بالدانمارك المملوك لصاحبه

J. C. Jacobsen ، والذي كان متخصصا في صناعة المشروبات الروحية، حيث أن مفهوم الـ pH خرج من هذا المخبر !!

- البعض يقول: pH : المقصود هذين الحرفين: **قوة الهيدروجين** (*power of Hydrogen*) من الانجليزية (كانت هذه اللغة سائدة في الدانمارك)

- البعض يقول: pH : المقصود هذين الحرفين: **قوة الهيدروجين** (*pouvoir d'Hydrogène*) من الفرنسية

- البعض يقول: pH : المقصود بالحرف *p*: (*potenz*) من الألمانية، مع الأسف الهيدروجين بالألمانية: *Wasserstoff* ، لكن الرمز

هو *H* (رمز عالمي). (صاحب المخبر الذي عمل فيه الكيميائي *Sorensen* درس علوم صناعة الجعة في ألمانيا)

- البعض يقول: pH : المقصود هذين الحرفين: **قوة الهيدروجين** (*potentia Hydrogenii*) من اللاتينية (أسلاف الاتحاد الأوروبي)

ولحسم الخلاف: *p* هو عامل رياضي (*Opérateur*) إذا دخل على عبارة *E* تصبح: $-\text{Log } E$ ، (أي $pE = -\text{Log } E$).

وبما أن شوارد الهيدروجين تكون في المحلول المائي على شكل H_3O^+ ، إذن نكتب $pH = -\text{Log}[H_3O^+]$.

ملاحظة:

كلما كان التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم في المحلول أقل من 10^{-2} mol/L ، يكون حساب الـ pH بالعلاقة $pH = -\text{Log}[H_3O^+]$ أكثر دقة.

للمطالعة:

العلاقة الأصلية لحساب الـ pH هي $pH = -\text{Log}_a(H_3O^+)$ ، حيث a يُسمى نشاط شاردة الهيدرونيوم نشاط الشاردة

$$(1) \quad a(H_3O^+) = \gamma(H_3O^+) \times [H_3O^+]$$

حيث $\gamma(H_3O^+)$ هو معامل النشاط ؛ $0 < \gamma < 1$

$$(2) \quad I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i$$

حيث Z : شحنة الشاردة و C التركيز المولي للشاردة ، $i = 1, 2, 3 \dots$

$$(3) \quad \text{Log} \gamma = -\frac{1}{2} \times \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

من العلاقة (2) نحسب I ومن العلاقة (3) نحسب γ ، ثم نعوض في العلاقة (1) من أجل حساب $a(H_3O^+)$.

لا نطلب من التلميذ معرفة هذه العلاقات لأنها خارج المقرر، بل نطلب فقط منه أن يلاحظ الفرق بين قيمة pH التي يحسبها بالعلاقة

$$pH = -\text{Log}[H_3O^+] \text{ لمحلول مائي تركيزه المولي بشوارد } H_3O^+ \text{ هو } [H_3O^+] = 0,1 \text{ mol/L} ، \text{ وقيمة الـ } pH \text{ التي نحسبها}$$

بالعلاقة الأصلية . نجد بالعلاقة التقريبية : $pH = 1$ ، أما بالعلاقة الأصلية نجد $pH = 1,8$.

كلما كان المحلول أكثر تمديدا ينتهي γ نحو القيمة 1 ، وبالتالي يكون $a(H_3O^+) \approx [H_3O^+]$

كلما كان المحلول مركزا نسبيا تصبح العلاقة $pH = -\text{Log}[H_3O^+]$ غير دقيقة

حتى تكون دقة حساب الـ pH بالعلاقة $pH = -\text{Log}[H_3O^+]$ معتبرة يجب أن يكون $[H_3O^+] < 10^{-2} \text{ mol/L}$.

يعني التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم من رتبة 10^{-2} mol/L .

مقياس pH : يتألف من مسبار (الشكل - 1) ، وسماس يحتوي على شاشة لإظهار قيمة pH (الشكل - 2) .

الخطوات الواجب اتباعها لقياس pH محلول:

1 - نزع سدادة المسبار .

2 - نغسل المسبار بالماء المقطر .

3 - نقوم بمعايرة مقياس الـ pH ، أي:

- نضع المسبار في بيشر يحتوي على المحلول الخاص ، له $pH = 7$

- نُخرجه ونغسله بالماء المقطر .

- نضعه في المحلول الخاص الذي له $pH = 4$ إذا أردنا إجراء عدّة قياسات في محاليل حمضية، ونضعه في المحلول الخاص الذي له $pH = 10$

إذا أردنا إجراء عدّة قياسات في محاليل أساسية .

4 - نغسل المسبار بالماء المقطر ونمسحه بالورق الخاص ونرجعه للمحلول الحافظ .

تنبيهات:

- عند إجراء عدّة قياسات في محاليل مختلفة، يجب غسل المسبار بالماء المقطر عند بداية كل قياس .

- عند القياس يجب أن يكون المسبار شاقوليا داخل المحلول، وليس مائلا .

- يجب أن يكون السائل الموجود داخل المسبار خاليا من الفقاعات الغازية .

(قَمْ بهزّ المسبار للتخلص من هذه الفقاعات)

- عند القياس يجب الانتظار إلى أن تستقر قيمة الـ pH ، لأن كلما كان الجهاز قديما تزداد مدّة الإجابة .

جواب التلميذ عند تلقيه السؤال: ما هي الاحتياطات الواجب اتخاذها عند قياس pH ؟ أو ماهي المراحل المتبعة لقياس pH ؟

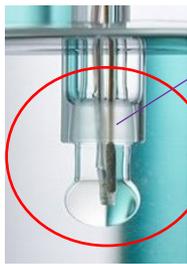
- نغسل المسبار بالماء المقطر .

- نقوم بمعايرة مقياس pH بوضعه في محلول خاص .

- نضعه شاقوليا في البيشر .

- ننظر إلى أن تستقر قيمة pH .

- ننظف المسبار بالماء المقطر ونمسحه بالورق الخاص ونعيده للسائل الحافظ .



2- تعريف الحمض والأساس:

الحمض هو فرد كيميائي قادر على التخلي عن بروتون H^+ في تفاعل كيميائي.
أمثلة: H_3PO_4 ، H_2O ، HCO_3^- ، H_2SO_4 ، HNO_3 ، HI ، HBr ، HCl .
الأساس هو فرد كيميائي قادر على التقاط بروتون H^+ في تفاعل كيميائي.
أمثلة: CO_3^{2-} ، CH_3COO^- ، H_2O ، HCO_3^- ، $C_2H_5O^-$ ، NH_3 .

ملاحظة:

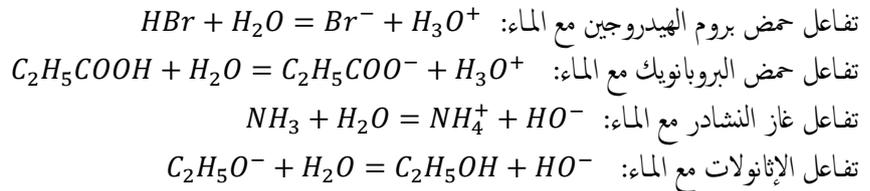
الأسس الهيدروكسيدية مثل $Mg(OH)_2$ ، KOH ، $NaOH$ لا ينطبق عليها تعريف برونستد - لوري ، بل هي أسس $Arrhenius$ ، لأنها قادرة على التخلي عن شوارد الهيدروكسيد OH^- في الماء . (درس السنة الثانية). لكن المحلول المائي يحتوي على الشوارد HO^- ، ولهذا نعتبر شاردة الهيدروكسيد HO^- أساسا لبرونستد - لوري ، لأنها قادرة على التقاط شوارد الهيدروجين H^+ وإعطاء جزيئات الماء .
 $HO^- + H^+ = H_2O$

3- الثنائيات أساس / حمض:

عندما يتشرد الحمض HA يعطي الأساس المرافق له A^- : $HA = A^- + H^+$ ، ويشكلان بذلك ثنائية أساس / حمض HA/A^- .
مثال: تشرد حمض الميثانويك في الماء: $HCOOH = HCOO^- + H^+$ ، الثنائية هي: $HCOOH/HCOO^-$
عندما يتشرد الأساس B يعطي الحمض المرافق له BH^+ : $B + H^+ = BH^+$ ، ويشكلان بذلك ثنائية أساس / حمض BH^+/B
مثال: تشرد غاز النشادر في الماء: $NH_3 + H^+ = NH_4^+$ ، الثنائية هي: NH_4^+/NH_3 .
في ثنائية أساس / حمض ينتقل بروتون واحد فقط.

4- المحاليل المائية الحمضية والأساسية:

نحصل على محلول مائي حمضي أو أساسي عندما نحلل في الماء حمضا أو أساسا.
بالنسبة للحمض: $HA + H_2O = H_3O^+ + A^-$ ، بالنسبة للأساس: $B + H_2O = HO^- + BH^+$
أمثلة:



5- الجداء الشاردي للماء:

يحتوي لتر من الماء المقطر في درجة الحرارة $25^\circ C$ على كمية قدرها $10^{-7} mol$ من شوارد الهيدرونيوم (H_3O^+) وكمية قدرها $10^{-7} mol$ من شوارد الهيدروكسيد (HO^-).

نسمي الجداء $[H_3O^+] \times [HO^-]$ الجداء الشاردي (الجداء الأيوني) للماء ونرمز له بـ K_e ، ومنه: $K_e = 10^{-14}$ ، وهو عدد بدون وحدة.
في كل المحاليل المائية سواء كانت حمضية أو أساسية أو معتدلة ، في درجة الحرارة $25^\circ C$ يكون: $[H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$

نحسب كمية مادة الماء في لتر من الماء $n = \frac{m}{M} = \frac{1000}{18} = 55,5 mol$ (للتذكير : الكتلة الحجمية للماء هي $\rho = 1 kg/L$).
وهذا يبين أن الماء تقريبا لا يحتوي على شوارد ، وبالتالي لا ينقل التيار الكهربائي:

$$\sigma_{eau} = 10^{-7} \times 10^3 \times (20 + 35) \times 10^{-3} = 5,5 \times 10^{-6} S \cdot m^{-1}$$

يزداد تشرد الماء بازدياد درجة الحرارة ، وبالتالي تزداد قيمة K_e .

$^\circ C$	70	50	40	30	25	20	10	0
$K_e \times 10^{-14}$	15,5	5,50	2,95	1,48	1,00	0,69	0,30	0,11



6 - سلم pH:

يشمل سلم pH القيم المحصورة بين 0 و 14 .
 يكون المحلول أساسيا (قاعديا) من أجل $pH > 7$ ، أي $[HO^-] > [H_3O^+]$
 يكون المحلول حامضيا من أجل $pH < 7$ ، أي $[H_3O^+] > [HO^-]$
 يكون المحلول معتدلا من أجل $pH = 7$ ، أي $[H_3O^+] = [HO^-]$

للمطالعة:

لا يُمكن في محلول مائي أن نجد $pH < 0$.

في الحقيقة $pH = -\text{Log } a(H_3O^+)$ ، حيث $a(H_3O^+)$ هو نشاط شاردة الهيدرونيوم. فمهما كان تركيز شوارد H_3O^+ كبيرا فإن $a(H_3O^+)$ تنتهي نحو الواحد، وذلك إذا استعملنا العلاقة الأصلية لـ pH ، لأن العلاقة $pH = -\text{Log } [H_3O^+]$ لا تُطبَّق إلا إذا كان المحلول ممدّدا، وبالتالي ينتهي pH نحو الصفر.

لا يُمكن في محلول مائي أن نجد $pH > 14$.

نعلم أن $a(HO^-) \times a(H_3O^+) = K_e$ ، فمهما كان تركيز HO^- مرتفعا فإن $a(HO^-)$ يؤوّل نحو الواحد، وبالتالي يؤوّل $a(H_3O^+)$ نحو K_e ، أي pH يؤوّل نحو 14 .

بالنسبة لمحلول مائي في الدرجة $25^\circ C$ يكون: $pH \in [0 - 14]$

7 - الحمض القوي في الماء:

هو الحمض الذي يتفاعل كليا مع الماء.

مثال لمحلول مائي لحمض قوي: المحلول المائي لكُور الهيدروجين (HCl)

كُور الهيدروجين هو غاز عديم اللون ذو رائحة خافتة، أثقل من الهواء ($d = \frac{M}{29} = \frac{36,5}{29} = 1,26$) . يتحلل بكميات كبيرة في الماء.
 (حوالي 20 mol من غاز HCl في لتر من الماء في الدرجة $20^\circ C$).

يتفاعل كُور الهيدروجين مع الماء كليا حسب المعادلة: $HCl + H_2O = Cl^- + H_3O^+$

كل جزيئات HCl تتفاعل مع الماء، فإذا حللنا $n \text{ mol}$ من HCl في $1L$ من الماء يكون التركيز المولي للمحلول (المادة المضافة) هو C_a حيث $[Cl^-] = C_a$ ، فنحصل بذلك على محلول مائي لحمض قوي.

← المقصود بتركيز المادة المضافة هو تركيز المادة التي حللناها في الماء، وليس تركيز الأفراد التي نتجت عن تفاعلها مع الماء أو انحلالها فيه.

متى نقول: $[H_3O^+] = C_a$ ؟ (لمن يريد المزيد، هذا ليس مطلوبا منك في الامتحان)

يحتوي الماء المقطر على شوارد الهيدرونيوم (H_3O^+) وشوارد الهيدروكسيد (HO^-) وجزيئات الماء (H_2O) ، فعندما نُحلل حمضا قويا في الماء يزداد التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم، وبما أن الجداء الشاردي للماء ثابت في درجة حرارة معينة، فإن التركيز المولي لشوارد الهيدروكسيد ينقص. نعلم أن كل المحاليل المائية الشارديّة معتدلة كهربائيا، معنى هذا أن مجموع تراكيز الشوارد السالبة يساوي مجموع تراكيز الشوارد الموجبة: $[H_3O^+] = [HO^-] + [Cl^-]$ ، أي: $[H_3O^+] = [HO^-] + C_a$.

لكي نقول أن $[H_3O^+] = C_a$ يجب أن يكون $[HO^-]$ قليلا أمام $[H_3O^+]$ ، فإذا كان على الأقل $[H_3O^+] = 100[HO^-]$

تكون الدقة في هذه الحالة 1% ، أي: $[H_3O^+]_1 = C_a$ و $[H_3O^+]_2 = \frac{[H_3O^+]}{100} + C_a$

الدقة هي:

$$\frac{\Delta [H_3O^+]}{[H_3O^+]} \times 100 = \frac{[H_3O^+]_2 - [H_3O^+]_1}{[H_3O^+]} \times 100 = \frac{\frac{[H_3O^+]}{100} + C_a - C_a}{[H_3O^+]} \times 100 = 1\%$$

فثلا في الدرجة $25^{\circ}C$ يكون $[H_3O^+] \times \frac{[H_3O^+]}{100} = 10^{-14}$ ، ومنه $[H_3O^+] = 10^{-6} \text{ mol/L}$ ، إذن حتى نقول أن $[H_3O^+] = C_a$ يجب أن يكون $[H_3O^+] > 10^{-6} \text{ mol/L}$. ولكي نقول $pH = -\text{Log } C_a$ يجب أن يكون كذلك $C_a < 10^{-2} \text{ mol/L}$ ، لأن العلاقة $pH = -\text{Log}[H_3O^+]$ محدودة التطبيق .

في هذه الحال نقول: لقد أهملنا التفكك الذاتي للماء

ملاحظة: التلميذ غير مُطالب بهذه التفاصيل في الامتحان، بل كان هذا فقط لأجل أن يعرف ما المقصود بالعبارة (نهمل التفكك الذاتي للماء) عندما يصادفها في التمارين. فإذا قالوا لك: اشرح هذه العبارة، بلّغهم سلامي وقل لهم: هذا معناه أننا نهمل التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم الناتجة عن تفكك الماء أمام شوارد الهيدرونيوم الناتجة عن الحمض.

مثال:

محلول مائي (S) حصلنا عليه بحجم قدره $V_g = 22,4 \text{ mL}$ في لتر من الماء من غاز كلور الهيدروجين مقاس في الشرطين النظاميين لدرجة الحرارة والضغط. قسنا pH المحلول (S) فوجدناه $pH = 3$ ، بين أن حمض كلور الهيدروجين هو حمض قوي. $V_M = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

الحل:

يتفاعل حمض كلور الهيدروجين مع الماء حسب المعادلة: $HCl + H_2O = Cl^- + H_3O^+$

نحسب أولاً كمية مادة الغاز HCl المنحلة: $n(HCl) = \frac{V_g}{V_M} = \frac{0,0224}{22,4} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ، ثم نحسب التركيز المولي

، ولدينا $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ، $[HCl] = C_a = \frac{n(HCl)}{1} = \frac{10^{-3}}{1} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

بما أن $[H_3O^+] = C_a$ ، إذن هذا الحمض قوي. $pH = -\text{Log } C_a$.

8- الأساس القوي في الماء:

هو الأساس الذي يتفاعل كلياً مع الماء.

مثال لمحلول مائي لأساس قوي: هيدروكسيد الصوديوم.

هيدروكسيد الصوديوم هو جسم متبلور لونه أبيض، يتشكل من شوارد Na^+ و HO^- ، متجمعة في بلورات منتظمة صيغته الإحصائية

$NaOH$. يتحلل هيدروكسيد الصوديوم في الماء بكميات كبيرة (حوالي 1 kg في لتر من الماء في الدرجة $20^{\circ}C$).

لما نضع هيدروكسيد الصوديوم في الماء، فإن الماء يلعب دور محلل وليس مشرد، لأن الشوارد Na^+ و HO^- موجودة أصلاً في البلورات قبل

وضعها في الماء. نعبّر عن ذلك بالمعادلة: $NaOH (s) \rightarrow Na^+ (aq) + HO^- (aq)$

كل بلورات $NaOH$ تتحلل في الماء، فإذا حللنا $n \text{ mol}$ من $NaOH$ في لتر من الماء يكون التركيز المولي للمحلول، أي المادة المضافة هو

حيث $C_b = [Na^+]$.

متى نقول: $[HO^-] = C_b$ ؟ (لن يريد المزيد، هذا ليس مطلوباً منك في الامتحان)

يحتوي الماء المقطر على شوارد الهيدرونيوم (H_3O^+) وشوارد الهيدروكسيد (HO^-) وجزيئات الماء (H_2O) ، فعندما نحلل أساساً قوياً في

الماء يزداد التركيز المولي لشوارد الهيدروكسيد، وبما أن الجداء الشاردي للماء ثابت في درجة حرارة معينة، فإن التركيز المولي لشوارد

الهيدرونيوم ينقص.

نعلم أن كل المحاليل المائية الشارديّة معتدلة كهربائياً، أي أن مجموع تراكيز الشوارد السالبة يساوي مجموع تراكيز الشوارد الموجبة:

$[Na^+] + [H_3O^+] = [HO^-]$ ، أي: $[HO^-] = [H_3O^+] + C_b$.

لكي نقول أن $[HO^-] = C_b$ يجب أن يكون $[H_3O^+]$ قليلاً أمام $[HO^-]$ ، فإذا كان على الأقل $[HO^-] = 100 [H_3O^+]$

تكون الدقة في هذه الحالة 1% .

فثلا في الدرجة $25^{\circ}C$ يكون $[HO^-] \times \frac{[HO^-]}{100} = 10^{-14}$ ، ومنه $[HO^-] = 10^{-6} \text{ mol/L}$ ،

إذن حتى نقول أن $[HO^-] = C_b$ يجب أن يكون $[HO^-] > 10^{-6} \text{ mol/L}$.

لدينا $pH = -\text{Log} [H_3O^+] = -\text{Log} \frac{10^{-14}}{C_b}$ أي ، $pH = -\text{Log} \frac{10^{-14}}{[HO^-]}$ ، وبالتالي: $pH = 14 + \text{Log} C_b$

في هذه الحالة نقول: لقد أهملنا التفكك الذاتي للماء

مثال - 1

نحلل في لتر من الماء $m = 40 \text{ mg}$ من $NaOH$ ، ثم نقيس pH المحلول فنجده $pH = 11$ في الدرجة $25^\circ C$. بين أن $NaOH$ ينحل كلياً في الماء. الكتلة المولية لهيدروكسيد الصوديوم $M = 40 \text{ g/mol}$

الحل



$$C_b = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{M}}{V} = \frac{\frac{0.04}{40}}{1} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

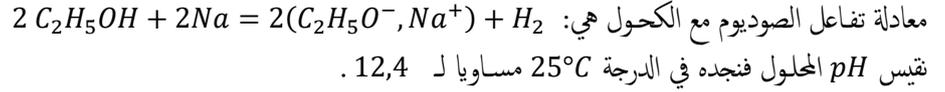
التركيز المولي للمادة المضافة

$$[HO^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-pH}} = 10^{pH-14} = 10^{11-14} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ولدينا: $[HO^-] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ، إذن $NaOH$ ينحل كلياً في الماء.

مثال - 2

نلقي قطعة من الصوديوم كتلتها $m = 575 \text{ mg}$ في $1,15 \text{ g}$ من الإيثانول النقي، وفي نهاية التفاعل الذي نعتبره تاماً، نضيف للناتج الماء المقطر فنحصل على محلول حجمه 1 L .



نقيس pH المحلول فنجده في الدرجة $25^\circ C$ مساوياً لـ $12,4$.

1 - احسب التركيز المولي لشاردة الإيثانولات $C_2H_5O^-$.

2 - بين أن شاردة الإيثانولات $C_2H_5O^-$ هي أساس قوي. $M(C_2H_5OH) = 46 \text{ g/mol}$

الحل

$$n(Na) = \frac{0,575}{23} = 0,025 \text{ mol} : Na \text{ كمية مادة}$$

كمية مادة C_2H_5OH : $n(C_2H_5OH) = \frac{1,15}{46} = 0,025 \text{ mol}$. نلاحظ أن كيتي مادة الجسمين المتفاعلين متساويتان، وبالتالي كلاهما يختفي عند نهاية التفاعل.

من معادلة التفاعل نلاحظ أن: كمية مادة C_2H_5OH يساوي كمية مادة $C_2H_5O^-$ ، ومنه التركيز المولي لشاردة الإيثانولات هو

$$[C_2H_5O^-] = \frac{n(C_2H_5OH)}{V} = \frac{0,025}{1} = 0,025 \text{ mol/L}$$

2 - عندما نضيف الماء لناتج التفاعل السابق يحدث التفاعل التالي: $C_2H_5O^- + H_2O = C_2H_5OH + HO^-$

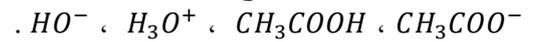
ولكن الإيثانولات أساس قوي معناه يجب أن يكون: $[HO^-] = [C_2H_5O^-]$.

$$[HO^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-12,4}} = 0,025 \text{ mol/L}$$

، وبالتالي شاردة الإيثانولات هي أساس قوي.

9 - الحمض الضعيف في الماء:

هو الحمض الذي يتفاعل جزئياً مع الماء، فإذا كان الحمض هو حمض الإيثانويك CH_3COOH ، فإننا نجد في المزيج عند نهاية التفاعل الأفراد:



حمض الإيثانويك CH_3COOH هو حمض ضعيف في الماء.

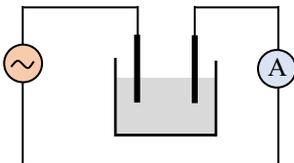
حمض الإيثانويك، أو حمض الخل كما يسمى تجارياً، هو سائل عديم اللون ذو رائحة واخزة، يمتزج مع الماء بنسبة عالية. (حذار: لم تقل يتفاعل مع الماء بنسبة عالية)

نركب دائرة كهربائية بواسطة مولد للتيار المتناوب ومقياس أمبير حساس جداً ومسريين من الغرافيت مغمورين في بيشر.

التجربة الأولى: نملأ البيشر بمحلول حمض كلور الهيدروجين (H_3O^+, Cl^-) تركيزه المولي $0,1 \text{ mol/L}$

التجربة الثانية: نملأ البيشر بمحلول حمض الإيثانويك CH_3COOH تركيزه المولي $0,1 \text{ mol/L}$.

التجربة الثالثة: نملأ البيشر بحمض الإيثانويك النقي.



ماذا نلاحظ؟

التجربة الأولى: يمر تيار كهربائي معتبر، والسبب أن حمض كلور الهيدروجين يتشرد كلياً في الماء. (وجود الشوارد HO^- ، Cl^- ، H_3O^+).
التجربة الثانية: يمر تيار كهربائي شدته أقل من السابق رغم وجود الشوارد CH_3COO^- ، HO^- ، H_3O^+ ، والسبب أن حمض الإيثانويك يتشرد جزئياً في الماء.

لنتذكر أن ناقلية المحاليل الشاردية لا تتعلق فقط بالتركيز وإنما كذلك بنوع الشوارد.

التجربة الثالثة: نلاحظ مرور تيار ضعيف جداً، رغم أن الحمض النقي لا يحتوي على الشوارد CH_3COO^- ، HO^- ، H_3O^+ والسبب هو وجود هذا التفاعل: $CH_3COOH + CH_3COOH = CH_3COO^- + CH_3COOH_2^+$
مثل ما يحدث في الماء $H_2O + H_2O = H_3O^+ + HO^-$ ($K_e = 10^{-14}$)، إلا أن ثابت التفكك الذاتي لحمض الإيثانويك أقل من ثابت التفكك الذاتي للماء في الدرجة $25^\circ C$ والذي قيمته حوالي $3,16 \times 10^{-15}$.
ناقلية حمض الإيثانويك للكهرباء أقل من ناقلية الماء المقطر.

هل يمكن كتابة $pH = -\log C_a$ ؟ (أنت مطلوب منك نتيجة هذا الكلام فقط)

معادلة تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء: $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$
إذا كان تركيز المادة المضافة هو C_a ، فإن $[H_3O^+]$ تكون أصغر بكثير من C_a ، لأن الحمض ضعيف، وبما أن كمية مادة الحمض محفوظة، فإن

$$(1) \quad C_a = [H_3O^+] + [CH_3COOH]$$

حيث CH_3COOH هو تركيز جزيئات الحمض عند نهاية التفاعل.

معناه: الكمية المتشردة (H_3O^+) + الكمية الباقية (CH_3COOH) = الكمية الابتدائية C_a .

المحاليل معتدلة كهربائياً، وبالتالي $[H_3O^+] = [HO^-] + [CH_3COO^-]$

يُمكن إهمال $[HO^-]$ أمام $[H_3O^+]$ إذا كان $[H_3O^+] > 10^{-6} \text{ mol/L}$ ، وبالتالي نكتب $[H_3O^+] = [CH_3COO^-]$

إذن الكتابة $pH = -\log[H_3O^+]$ تبقى دائماً صحيحة، لكن الكتابة $pH = -\log C_a$ غير صحيحة، لأن $[H_3O^+] < C_a$.

مثال

محلول مائي (S) حصلنا عليه بجل كمية كتلتها $m = 0,6 \text{ g}$ من حمض الإيثانويك في الماء للحصول على محلول حجمه $V = 1 \text{ L}$. قسنا pH المحلول (S) فوجدناه $pH = 3,4$. بين أن حمض الإيثانويك هو حمض ضعيف في الماء.

الحل

يتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء حسب المعادلة: $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$
نحسب أولاً كمية مادة الحمض n المنحلة في الماء: $n = \frac{m}{M} = \frac{0,6}{60} = 0,01 \text{ mol}$ ، ثم نحسب التركيز المولي للحمض:

$$C_a = \frac{n}{V} = \frac{0,01}{1} = 0,01 \text{ mol/L}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,4} \approx 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

وبالتالي: $[H_3O^+] < C_a$ ، ومنه حمض الإيثانويك لم يتفاعل كلياً مع الماء، فهو حمض ضعيف في الماء.

10 - الأساس الضعيف في الماء:

هو الأساس الذي يتفاعل جزئياً مع الماء، فإذا كان الأساس هو B ، فإننا نجد في المحلول الأفراد: HO^- ، H_3O^+ ، B ، BH^+ .
الميثان أمين CH_3NH_2 هو أساس ضعيف، يتفاعل مع الماء حسب المعادلة $CH_3NH_2 + H_2O = CH_3NH_3^+ + HO^-$

هل يمكن كتابة $pH = 14 + \log C_b$ ؟ (أنت مطلوب منك نتيجة هذا الكلام فقط)

معادلة تفاعل الميثان أمين (أساس ضعيف في الماء) مع الماء: $CH_3NH_2 + H_2O = CH_3NH_3^+ + HO^-$

إذا كان تركيز المادة المضافة هو C_b ، فإن $[HO^-]$ تكون أصغر بكثير من C_b ، لأن الأساس ضعيف.

حيث $C_b = [HO^-] + [CH_3NH_2]$ هو تركيز جزيئات الأساس عند نهاية التفاعل.

معناه : الكمية المتشردة $[HO^-]$ + الكمية الباقية $[CH_3NH_2]$ = الكمية الابتدائية C_b .

المحاليل معتدلة كهربائياً، وبالتالي $[HO^-] = [H_3O^+] + [CH_3NH_3^+]$

يمكن إهمال $[H_3O^+]$ أمام $[HO^-]$ إذا كان $[HO^-] > 10^{-6} \text{ mol/L}$ ، وبالتالي نكتب $[HO^-] = [CH_3NH_3^+]$

إذن الكتابة $pH = -\text{Log}[H_3O^+]$ تبقى دائماً صحيحة، والتي هي في نفس الوقت $pH = 14 + \text{Log}[HO^-]$

لكن الكتابة: $pH = 14 + \text{Log } C_b$ غير صحيحة، لأن $[HO^-] < C_b$.

مثال

نحضر محلولاً للميثان أمين (CH_3NH_2) تركيزه المولي $C_b = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ، ثم نقيس pH هذا المحلول فنجد $pH = 11,3$.
يُبين بواسطة الحساب أن الميثان أمين هو أساس ضعيف.

الحل

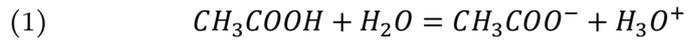
لدينا $[HO^-] = 10^{pH-14} = 10^{11,3-14} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

نلاحظ أن $[HO^-] < C_b$ ، وبالتالي جزيئات الأساس لم تنتشر كلها في الماء، أي الميثان أمين هو أساس ضعيف في الماء.

II - التوازن الكيميائي

1 - تجربة

لدينا محلول مائي لحمض الإيثانويك حصلنا عليه بحل حمض الإيثانويك النقي في الماء، فمعادلة التحول هي:



نقيس pH هذا المحلول فنجد القيمة pH_1 .

نضيف للمحلول بعض القطرات من حمض الإيثانويك النقي، ثم بعد رج المحلول نقيس pH المحلول فنجد القيمة $pH_2 < pH_1$.

نعلم أن التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم يتناسب عكسياً مع pH ، معنى هذا أن الجملة الكيميائية تطورت نحو اليمين في التفاعل (1) .

نحضر نفس المحلول الحمضي السابق ونضيف له بعض الحبيبات من إيثانوات الصوديوم CH_3COONa ، وبعد الخلط نقيس pH المحلول فنجد

القيمة $pH_3 > pH_1$. هذا معناه أن شوارد الهيدرونيوم قد استُهلكت، أي أن الجملة تطورت نحو اليسار في التفاعل (1) .

من هذا نستنتج أن الجملة في التفاعل (1) تكون مستقرة في حالة معينة وعندما نُؤثر عليها بمؤثر خارجي (المؤثر في مثالنا هو إضافة كمية

المادة) تسعى إلى التخلص من هذا المؤثر لتستقر في حالة أخرى بحيث تكون دائماً النواتج والمتفاعلات بنسب ثابتة .

نقول أنّ الجملة كانت في حالة توازن ثم تطورت لتتوازن من جديد.

التوازن الكيميائي هي حالة يصلها التحول الكيميائي بحيث تصبح كمية مادة المتفاعلات والنواتج ثابتة.

لا يوجد توازن في حالة تحول كيميائي تام لأن المتفاعلات تكون عملياً غير موجودة.

2 - التوازن الكيميائي تحت المجهر:

في بداية التحول تكون سرعة اختفاء المتفاعلات أكبر من سرعة اختفاء النواتج، معناه التفاعل المباشر (التفاعل نحو اليمين) يكون أنشط من

التفاعل العكسي. مرور الزمن تبدأ سرعة اختفاء المتفاعلات تنقص وسرعة اختفاء النواتج تزداد، إلى أن تصبح السرعتان متساويتين.

فنقول عن الجملة أنها قد وصلت لحالة التوازن.

هذا لا يعني أن التفاعل قد توقف، بل الذي يحدث هو أن في هذه الحال كلما تتكون كمية صغيرة من النواتج تتحطم لتصبح متفاعلات.

3 - كسر التفاعل:

هو عدد مجرد من الوحدة، يمثل النسبة بين جداء تراكيز النواتج وجداء تراكيز المتفاعلات.

إذا كان التحول الكيميائي هو: $aA + bB = cC + dD$ ، فإن كسر التفاعل هو: $Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$

حيث $[A]$ ، $[B]$ ، $[C]$ ، $[D]$ هي تراكيز المتفاعلات والنواتج عند كل لحظة، فمثلاً لو مزجنا عند اللحظة $t = 0$ المتفاعلين A و B يكون

$Q_r = 0$ ، ونسميه كسر التفاعل الابتدائي Q_{ri} .

ملاحظة: يمكن أن يكون $Q_{ri} \neq 0$ ، وذلك عندما نمرج المتفاعلات ونواتجها عند اللحظة $t = 0$.

نعتبر **الجهة المباشرة** للتفاعل هي الجهة من اليسار نحو اليمين، أما من اليمين نحو اليسار نسميها **الجهة غير المباشرة** (عكس الجهة الأولى).

ملاحظة: الأفراد الكيميائية التي لا تتغير تراكيزها (الماء في المحاليل المائية)، أو التي لا يمكن التعبير عن تركيزها (الأجسام الصلبة) أو الغازات غير المنحلة في الماء لا تظهر في عبارة كسر التفاعل.

مثلا في التوازن $CH_3NH_2 + H_2O = CH_3NH_3^+ + HO^-$ ، نكتب $Q_r' = \frac{[HO^-][CH_3NH_3^+]}{[H_2O][CH_3NH_2]}$ ، ومنه نكتب:

$$Q_r' \times [H_2O] = \frac{[HO^-][CH_3NH_3^+]}{[CH_3NH_2]}$$

بما أن تركيز الماء لا يتغير أثناء التفاعل، نضع $Q_r = Q_r' \times [H_2O]$ ، ونكتب $Q_r = \frac{[HO^-][CH_3NH_3^+]}{[CH_3NH_2]}$

مثال 1: تفاعل حمض البروبانويك مع الماء $C_2H_5COOH + H_2O = C_2H_5COO^- + H_3O^+$

$$Q_r = \frac{[H_3O^+][C_2H_5COO^-]}{[C_2H_5COOH]}$$

مثال 2: نضع صفيحة من النحاس في محلول نترات الفضة: $Cu + 2(Ag^+, NO_3^-) = (Cu^{2+}, 2NO_3^-) + 2Ag$

$$Q_r = \frac{[Cu^{2+}] \times [NO_3^-]^2}{[Ag^+]^2 \times [NO_3^-]^2} = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

4 - ثابت التوازن:

عندما يصل التفاعل لحالة التوازن تصبح كميات المتفاعلات والنواتج ثابتة، فيصبح عندئذ كسر التفاعل مساويا لكسر التفاعل النهائي، وهو Q_{rf}

الذي نسميه كذلك ثابت التوازن K ، حيث $Q_{rf} = K = \frac{[C]_f^c \times [D]_f^d}{[A]_f^a \times [B]_f^b}$

تنبيه: يعبر كسر التفاعل، وبالتالي ثابت التوازن عن الشكل الذي تكتب به معادلة التفاعل الكيميائي.

مثلا ليكن التفاعل التالي: $CH_3COOH + NH_3 = CH_3COO^- + NH_4^+$

فإذا كان K_1 هو ثابت التوازن لهذا التفاعل، فإن ثابت التوازن للتفاعل: $CH_3COO^- + NH_4^+ = CH_3COOH + NH_3$

هو $K_2 = \frac{1}{K_1}$ ، أي $K_{dir} \times K_{ind} = 1$ ، حيث K_{dir} هو ثابت التوازن المقرون بالتفاعل المباشر و K_{ind} بالتفاعل العكسي

ثابت التوازن لا يتأثر بكمية مادة المتفاعلات، لكن يتأثر بدرجة حرارة الجملة الكيميائية.

5 - التقدم النهائي والتقدم الأعظمي لتحول كيميائي:

التقدم النهائي لتحول كيميائي هو مقدار التقدم عند انتهاء التفاعل، أما التقدم الأعظمي فهو قيمة التقدم في حالة إذا ما افترضنا أن التحول تام.

التقدم الأعظمي هو قيمة نظرية بالنسبة للتحويلات غير التامة، وهي نفسها قيمة التقدم النهائي في حالة التحويلات التامة.

في مركز امتحان للبيكالوريا تقدم 500 مترشحا ونجح منهم 450. طبعاً المؤجلون (لا نقول الراسبون) عددهم 50 .

لو أسقطنا مفهوم التقدم النهائي والأعظمي هنا نقول: التقدم الأعظمي هو 500 ، والتقدم النهائي هو 450 ، لأنه كان من المفروض أن ينجح 500 مترشحا .

4 - نسبة التقدم النهائي (τ_f):

هي النسبة بين التقدم النهائي والتقدم الأعظمي $\tau_f = \frac{x_f}{x_m}$

التفاعل تام $\Leftrightarrow \tau_f = 1$

التفاعل غير تام $\Leftrightarrow \tau_f < 1$

يتعلق τ_f بكمية المادة الابتدائية للمتفاعلات ويثبت التوازن



أسئلة نظرية حول الدرس

الأحماض والأسس

- 1 - اكتب تعريف حمض وتعريف أساس حسب نظرية برونستد - لوري.
- 2 - اكتب الثنائيتين أساس / حمض الخاصتين بالماء.
- 3 - احسب كمية مادة الماء في لتر من الماء المقطر، ثم تأكد من اعتبار الماء بوفرة دائما في المحاليل المائية. $\rho_{H_2O} = 1g/mL$
- 4 - اكتب معادلة تفاعل حمض الميثانويك مع الماء ومعادلة تفاعل غاز النشادر مع الماء، وحدد الثنائيتين أساس / حمض في كل تفاعل.

pH محلول مائي: أجب بصحيح أو خطأ

- 1 - pH محلول مائي يعبر عن تركيز شوارد الأوكسونيوم في المحلول.
- 2 - يتعلق pH محلول مائي بدرجة حرارة المحلول.
- 3 - العلاقة بين pH محلول و $[H_3O^+]$ هي $pH = \text{Log} [H_3O^+]$
- 4 - كلما كان محلول مائي أكثر حموضة كلما كان pH هذا المحلول أقل.
- 5 -
- 5 - 1 - عندما نمدد محلولاً مائياً لحمض قوي بالماء المقطر تنقص قيمة pH هذا المحلول.
- 5 - 2 - عندما نمدد محلولاً مائياً لأساس قوي بالماء المقطر تنقص قيمة pH هذا المحلول.
- 6 -
- 6 - 1 - عندما نمدد محلولاً مائياً لحمض ضعيف بالماء المقطر تزداد قيمة pH هذا المحلول.
- 6 - 2 - عندما نمدد محلولاً مائياً لأساس ضعيف بالماء المقطر تزداد قيمة pH هذا المحلول.
- 7 - يملك محلول مائي أساسي pH أصغر من 7 .

نسبة تقدم تحوّل كيميائي:

- 1 - ما المقصود بالتقدم النهائي (x_f) والتقدم الأعظمي (x_m) لتحوّل كيميائي؟
- 2 - اذكر طريقتين لتحديد التقدم النهائي.
- 3 - عزف نسبة التقدم (τ) ونسبة التقدم النهائي (τ_f) لتحوّل كيميائي.
- 4 - ما هي العلاقة بين x_f و x_m في حالة تحوّل تام، ثم في تحوّل غير تام؟
- 5 - هل يتعلّق التقدم النهائي لتحوّل كيميائي بكمية المادة الابتدائية للمتفاعلات؟

كسر التفاعل:

- 1 - اكتب عبارة كسر التفاعل للتحوّل الكيميائي التالي: $CN^-(aq) + H_2O(l) = HCN(aq) + HO^-(aq)$
- 2 - ما هو شرط أن لا يظهر تركيز فرد كيميائي في عبارة Q_r ؟
- 3 - هل قيمة Q_r تتغيّر خلال تطوّر التحوّل الكيميائي؟
- 4 - كسرا التفاعل للتفاعل المباشر والتفاعل العكسي، هل هما متناظران أم متعاكسان؟

التوازن الكيميائي:

- 1 - متى نقول عن جملة أنها في حالة التوازن؟
- 2 - كيف نبرّر بقاء جملة في حالة التوازن؟
- 3 - عزف ثابت التوازن.
- 4 - هل يتعلّق ثابت التوازن بكمية المادة الابتدائية للمتفاعلات؟
- 5 - بماذا يتعلّق ثابت التوازن؟

