

تعريف الحمض والأساس ( حسب برونستد و لوري )		
$AH \rightarrow A^- + H^+$	هو كل فرد كيميائي بإمكانه فقد (التخلي) بروتون ( $H^+$ ) أو أكثر خلال تحول كيميائي.	الحمض (Acide)
$B + H^+ \rightarrow BH^+$	هو كل فرد كيميائي بإمكانه كسب (التقاط) بروتون ( $H^+$ ) أو أكثر خلال تحول كيميائي.	الأساس (Base)
تفاعل حمض - أساس		تفاعل يتم فيه انتقال البروتونات (تبادل بروتوني) بين الأساس والحمض كما يتم أيضا التبادل بين الشائيات (أساس / حمض).
الثنائيات (أساس/حمض)		لكل حمض أساسه المرافق و لكل أساس حمضه المرافق تتمذج بالثنائية (أساس / حمض).
$AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$	انحلال الحمض في الماء يعطي شوارد الهيدرونيوم أو الأكسونيوم $H_3O^+$	الحلول الحمضي
$B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$	انحلال الأساس في الماء يعطي شوارد الهيدروكسيد $OH^-$	الحلول الأساسي
$[H_3O^+] > [OH^-]$	محلول يمتاز بوجود شوارد $H_3O^+$ بكمية أكبر من شوارد $OH^-$	محلول حامضي
$[H_3O^+] < [OH^-]$	محلول يمتاز بوجود شوارد $OH^-$ بكمية أكبر من شوارد $H_3O^+$	محلول أساسي
$[H_3O^+] = [OH^-]$	محلول يمتاز بوجود شوارد $OH^-$ بكمية مساوية لشوارد $H_3O^+$	محلول معتدل
$[H_3O^+] = C_0$ (حيث $C_0$ التركيز الابتدائي للمحلول)	يكون انحلال الحمض في الماء كلياً (تفاعل تام).	الحمض القوي
$[H_3O^+] < C_0$	يكون انحلال الحمض في الماء جزئياً (تفاعل غير تام أو محدود).	الحمض الضعيف
$[OH^-] = C_0$	يكون انحلال الأساس في الماء كلياً (تفاعل تام).	الأساس القوي
$[OH^-] < C_0$	يكون انحلال الأساس في الماء جزئياً (تفاعل غير تام أو محدود).	الأساس الضعيف

نسبة التقدم النهائي  $\tau_f$ 

هو التقدم الملاحظ عند توقف تطور حالة الجملة الكيميائية (قيمة التقدم عند انتهاء التفاعل).				
هو التقدم الذي من أجله يتوقف التفاعل بانتهاء أحد المتفاعلات - استهلاك المتفاعل الحد كليا -				
نسبة التقدم النهائي	نسبة التقدم في اللحظة $t$	تفاعل الحمض مع الماء	تفاعل الأساس مع الماء	
$\tau_f = \frac{X_f}{X_{max}}$	$\tau = \frac{X}{X_{max}}$	$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C}$	$\tau_f = \frac{[OH^-]_f}{C}$	التفاعل التام $\tau_f = 1$ { $\tau_f = 100\%$ }
				التفاعل الغير التام $\tau_f < 1$ { $\tau_f < 100\%$ }

ملاحظة:  $\tau_f$  تتعلق بالحالة الابتدائية للجملة (كمية المادة الابتدائية للمتفاعلات) ولا تتعلق بالحالة النهائية.

- إذا مددنا أساساً ضعيفاً أو حمضاً ضعيفاً تزداد نسبة التقدم النهائي، أي  $\tau_f$  تتناسب عكساً مع التركيز المولي للحمض أو الأساس.

كسر التفاعل  $Qr$  وثابت التوازن  $K$  للمعادلة  $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ 

كسر التفاعل $Qr$ : كسر التفاعل في اللحظة $t$	ثابت التوازن $K$ : هو كسر التفاعل النهائي أي في اللحظة $t_f$	التفاعل التام $K > 10^4$	التفاعل الغير التام $K < 10^4$
$Qr = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$	$Qr_f = K = \frac{[C]_f^\gamma [D]_f^\delta}{[A]_f^\alpha [B]_f^\beta}$		
ملاحظة: لا يدخل في عبارة كسر التفاعل كل نوع كيميائي غاز أو صلب أو ماء بزيادة في المحلول المائي أو الشوارد الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ في المحلول الحمضي المركز يعطى التركيز في هاته الحالات { $[C] = 1 \text{ mol/l}$ }.			
- في نهاية التفاعل التام لا معنى لكسر التفاعل و ثابت التوازن (لا يوجد توازن في حالة تحول كيميائي تام لأن المتفاعلات لا تكون موجودة).			
- لا يتعلق كسر التفاعل $Qr$ بالتركيب المزيج الابتدائي للأفراد الكيميائية المنحلة (تراكيز المتفاعلات) و لكن يتعلق بدرجة الحرارة.			
- خلال التحول الكيميائي يتغير التقدم (من 0 إلى $X_f$ ) يعني كسر التفاعل $Qr$ يتغير (من $Qr_i$ إلى $Qr_f$ ).			
حالة التوازن لجملة كيميائية تصل جملة كيميائية لحالة التوازن إذا كانت المتفاعلات والنواتج متواجدة في الحالة النهائية بكميات ثابتة.			
- عند حالة التوازن يتوقف التفاعل ظاهرياً فقط، لكن على المستوى الجوهري لا يتوقف بل يكون محلّ تفاعلين بحيث كلما تتكون كمية من النواتج تتحطم بالتفاعل المعاكس إلى نواتج (إذا كان التفاعل عكوس فهو حتماً سيكون غير تام). نسمي هذا التوازن الكيميائي ديناميكي.			

علاقة نسبة التقدم النهائي  $\tau_f$  بثابت التوازن  $K$ في تفاعل الحمض مع أساس للثنائيتين  $(A_1/B_1)$  و  $(A_2/B_2)$  يعطى ثابت التوازن:

$$K = \frac{PK_{a1}}{PK_{a2}} = 10^{PK_{a2} - PK_{a1}}$$

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

$K_e$ الجداء الشاردي للماء ( في المحاليل المائية )	$P_H$ المحاليل المائية
$2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$ : يتفكك الماء ذاتيا وفق المعادلة التالية : $K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-PK_e}$ يعطى : $PK_e = -\log K_e$ يعطى : في درجة حرارة $25^\circ C$ يعطى : $K_e = 10^{-14}$ و $PK_e = 14$	- من أجل المحاليل الممددة (المخففة) حيث $[H_3O^+] \leq 5 \cdot 10^{-2}$ يعطى : $[H_3O^+] = 10^{-PH}$ يعطى : $PH = -\log [H_3O^+]$ - يتزايد الـ $PH$ كلما تناقص $[H_3O^+]$ والعكس صحيح. - من أجل قياس $PH$ محلول يمكن استعمال جهاز قياس الـ $PH$ متر (إذا تطلب القياس دقة) أو ورق الـ $PH$ أو كاشف ملون (إذا كان القياس لا يتطلب دقة).

سلم الـ $PH$ في المحاليل المائية عند درجة حرارة 25°C		
محاليل حامضية	محاليل معتدلة	محاليل أساسية
$[H_3O^+] > [OH^-]$	$[H_3O^+] = [OH^-]$	$[H_3O^+] < [OH^-]$
$PH < \frac{1}{2} PK_e$	$PH = \frac{1}{2} PK_e$	$PH > \frac{1}{2} PK_e$

علاقة الـ  $PH$  و  $PK_e$ 

$$PH = \frac{1}{2} PK_e$$

ثابت الحموضة  $K_a$ 

- للتمييز بين الأحماض الضعيفة فيما بينها والتميز بين الأسس الضعيفة فيما بينها نعرف مقدار كيميائي ندعوه بثابت الحموضة  $K_a$ ، (يتعلق بدرجة حرارة المحلول المائي).

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_f [A^-]_f}{[HA]_f} = 10^{-PK_a} = K$$

- يكون الحمض أقوى كلما  $K_a$  أكبر و  $PK_a$  أقل  
 - يكون الحمض أقل قوة كلما كان  $K_a$  أقل و  $PK_a$  أكبر  
 - يكون الأساس أقوى كلما كان  $K_a$  أقل و  $PK_a$  أكبر  
 - يكون الأساس أقل قوة كلما كان  $K_a$  أكبر و  $PK_a$  أقل

$$PK_a = -\log K_a$$

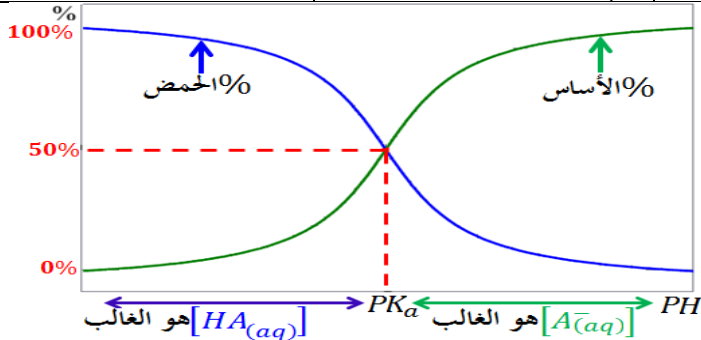
$$PH = PK_a + \log \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f} : \text{علاقة الـ } PH \text{ و } PK_a$$

عندما يكون الماء أساسا ( $H_3O^+/H_2O$ )  $PK_a = 0$ ,  $K_a = 1$

عندما يكون الماء حمضا ( $H_2O/OH^-$ )  $PK_a = 14$ ,  $K_a = 10^{-14}$

مجالات تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية لثنائية

$PH < PK_a$	$[أساس]_f > [حمض]_f$	- يتغلب الحمض على الأساس (صفة حامضية غالبية أو سائدة) عندما يكون
$PH > PK_a$	$[أساس]_f < [حمض]_f$	- يتغلب الأساس على حمضه المرافق (صفة أساسية غالبية أو سائدة) عندما يكون
$PH = PK_a$	$[أساس]_f = [حمض]_f$	- لا يكون أحد من الحمض والأساس غالبا (لا توجد صفة غالبية أو سائدة) عندما يكون



مخطط الصفة الغالبة : لدراسة الصفة الغالبة، يستعمل مخطط الصفة الغالبة الذي يبرز تطور النسبتين المتوالتين للصفة الحمضية والصفة الأساسية بدلالة الـ  $PH$ .

$$\text{نسبة الأساس في المحلول} = \frac{[أساس]_f}{[أساس]_f + [حمض]_f} \times 100$$

$$\text{نسبة الحمض في المحلول} = \frac{[حمض]_f}{[أساس]_f + [حمض]_f} \times 100$$

عند تقاطع المنحنيين  $[أساس]_f = [حمض]_f$  أي  $PH = PK_a$  والمعايرة في هذه النقطة بلغت نصف التكافؤ.

الكاشف الملون

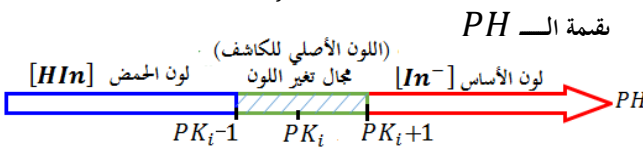
- الكاشف الملون عبارة عن ثنائية (أساس/حمض) حيث الصفة الحمضية والصفة الأساسية ليس لها نفس اللون وترمز لثنائية بـ:  $(HIn/In^-)$ .

- إن لون محلول الكاشف يتغير بالنسبة  $R = \log \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f}$  وبالتالي

- معادلة تفاعل الكاشف الملون مع الماء:  $HIn + H_2O \rightarrow H_3O^+ + In^-$   
 ثابت الحموضة لثنائية  $(HIn/In^-)$  نرسم له بـ  $K_i$

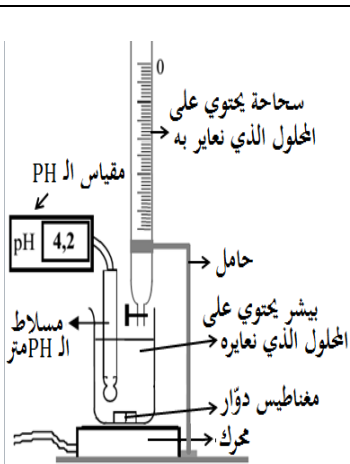
$$PH = PK_i + \log \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f} \quad K_i = \frac{[H_3O^+]_f [In^-]_f}{[HIn]_f}$$

- أفضل كاشف للمعايرة هو الذي يشمل نقطة التكافؤ.



## المعيارية (معايرة PH المتزيرة)

المعايرة: هي عملية كيميائية تحدث بين الأنواع الكيميائية، الهدف منها تحديد تركيز مجهول، توجد عدة أنواع من المعايرة منها معايرة الأحماض والأسس.



البروتوكول التجريبي : نملأ السحاحة بالحلول المعايير ويكون إما حمض قوي أو أساس قوي (ولیکن أساس مثلاً) تركيزه  $C_b$ .

- نأخذ حجم معين  $V_a$  من محلول معايير تركيزه مجهول  $C_a$  (محلول حمضي مثلاً).

- نبدأ عملية المعايرة وذلك بفتح الصنوبر، من أجل كل حجم  $V_b$  مسكوب من السحاحة نقرأ قيمة الـ  $PH$  الموافقة

نسجل النتائج في الجدول ثم نرسم المنحنى  $PH = f(V_b)$

نقطة التكافؤ : تسمى نقطة التكافؤ كذلك نقطة التعديل لأن  $(PH = 7)$

- عند التكافؤ يتحقق قانون التكافؤ  $C_a V_a = C_b V_{bE}$  حيث  $V_{bE}$  : حجم المحلول المسكوب عند التكافؤ.

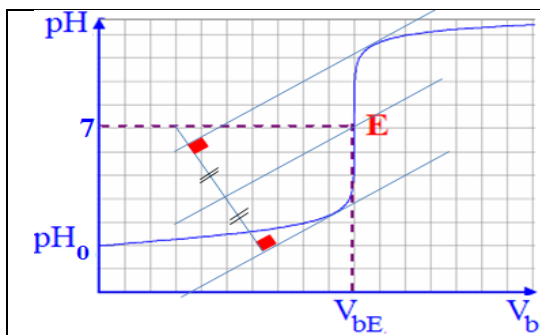
- عند التكافؤ يكون التفاعل الممنهج للمعايرة في الشروط الستوكيومترية.

تحديد نقطة التكافؤ : يمكن تحديد نقطة التكافؤ بعدة طرق :

- طريقة المماسات - الطريقة اللونية - طريقة قياس الناقلية - طريقة المشتق  $g(V_b) = \frac{dPH}{dV}$

نقطة نصف التكافؤ : في هذه النقطة تختفي نصف كمية الأساس أو الحمض الابتدائية وذلك عند إضافة نصف الحجم اللازم للتعديل  $V_{bE2} = \frac{V_{bE}}{2}$

## أنواع المعايرات



• معايرة حمض قوي بأساس قوي

- مثلاً : معايرة حمض كلور الماء  $(H_3O^+, Cl^-)$  بهيدروكسيد الصوديوم  $(Na^+, OH^-)$ .

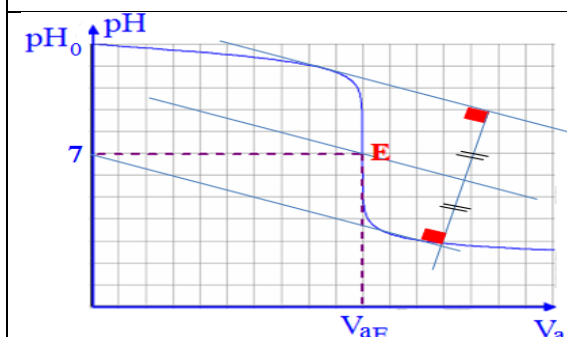
- المعادلة :  $(H_3O^+, Cl^-) + (Na^+, OH^-) \rightarrow 2H_2O + (Na^+, Cl^-)$

- التركيز المولي للحمض :  $C_a = 10^{-PH_0}$

- عند التكافؤ  $C_a V_a = C_b V_{bE}$  : E

$$[Cl^-] = \frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}}$$

$$[Na^+] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_{bE}}$$



• معايرة أساس قوي بحمض قوي

- مثلاً :  $(Na^+, OH^-)$  بـ  $(H_3O^+, Cl^-)$

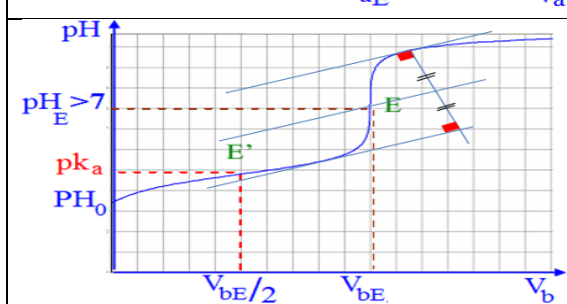
- المعادلة :  $(H_3O^+, Cl^-) + (Na^+, OH^-) \rightarrow 2H_2O + (Na^+, Cl^-)$

- التركيز المولي للأساس :  $C_b = 10^{PH_0 - 14}$

- عند التكافؤ  $C_a V_{aE} = C_b V_b$  : E

$$[Na^+] = \frac{C_a V_{aE}}{V_{aE} + V_b}$$

$$[Cl^-] = \frac{C_b V_b}{V_{aE} + V_b}$$



• معايرة حمض ضعيف بأساس قوي

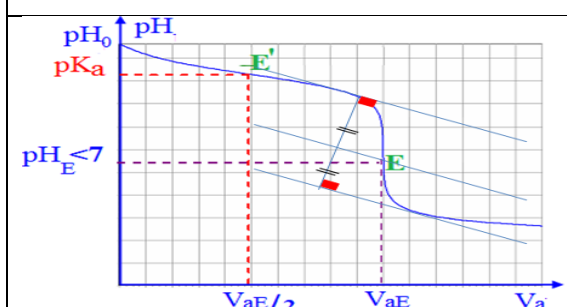
- مثلاً : معايرة حمض الخل  $CH_3COOH$  بـ  $(Na^+, OH^-)$

- المعادلة :  $CH_3COOH + (Na^+, OH^-) \rightarrow H_2O + (Na^+, CH_3COO^-)$

-  $C_a \neq 10^{-PH_0}$

- عند التكافؤ  $C_a V_a = C_b V_{bE}$  : E

- عند نقطة نصف التكافؤ  $E'$  :  $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$



• معايرة أساس ضعيف بحمض قوي

- مثلاً :  $(H_3O^+, Cl^-)$  بـ  $NH_3$

- المعادلة :  $(H_3O^+, Cl^-) + NH_3 \rightarrow H_2O + (NH_4^+, Cl^-)$

-  $C_a \neq 10^{PH_0 - 14}$

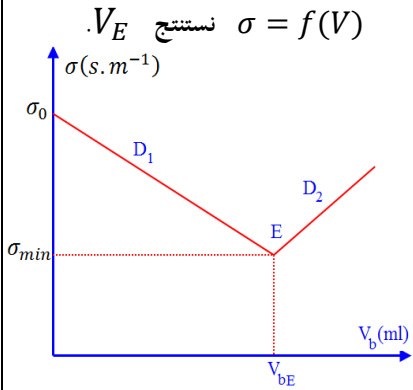
- عند التكافؤ  $C_a V_{aE} = C_b V_b$  : E

- عند نقطة نصف التكافؤ  $E'$  :  $[NH_3] = [NH_4^+]$

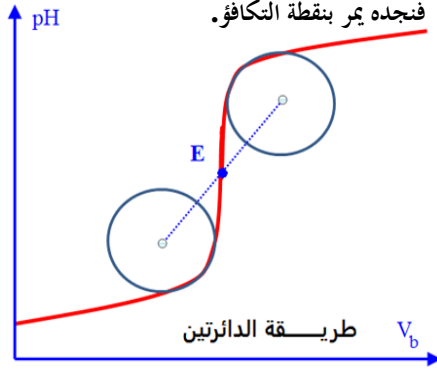
- نحسب تراكيز الأفراد الكيميائية في كل نقطة باستعمال جدول التقدم.

## طرق تحديد نقطة التكافؤ

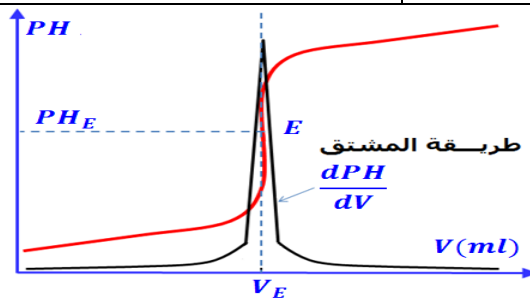
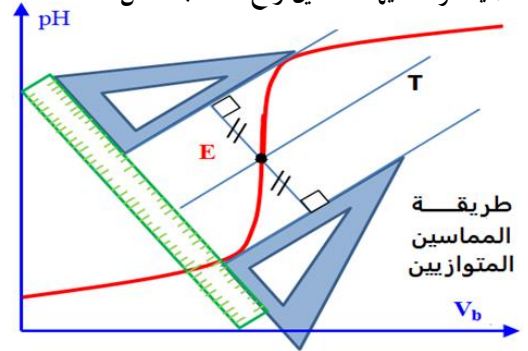
- طريقة قياس الناقلية يمكن استعمال الناقلية النوعية  $\sigma$  للمزيج من أجل قيمة الحجم المسكوب في كل لحظة، بعد رسم المنحنى



- طريقة الدائرتين: نرسم دائرتان تسان القوسين اللذين يشكلهما البيان على الجاني نقطة الانعطاف ثم نصل بواسطة خط بين مركزيهما فنجده يمر بنقطة التكافؤ.



- طريقة المماسين المتوازيين: أينما رسمنا المماسين، المهم في نقطتين على جانبي نقطة انعطاف البيان، والتي لا نعرفها بدقة مسبقا نجد دائما المستقيم  $(T)$  يمر بنقطة التكافؤ بحيث رسمنا فيها المماسين ومع ذلك نجد نفس النقطة  $E$ .



- طريقة المشتق: رياضيا لما نرسم بيان دالة وتكون هذه الدالة تحتوي على نقطة انعطاف (قيمة حدية)، أي النقطة التي نجد فاصلتها بعدد المشتق الثاني، ثم نرسم بيان مشتق هذه الدالة، نجد أن بيان المشتق يمر بنهاية حدية لها نفس فاصلة نقطة انعطاف الدالة، بالنسبة لنا الدالة  $PH = f(V)$  ونقطة الانعطاف هي نقطة التكافؤ  $E$  ومشتق الدالة هو  $g(V) = \frac{dPH}{dV}$ . ملاحظة: هذه الطريقة تحدد فقط فاصلة نقطة التكافؤ، أي الحجم المضاف من الحمض أو الأساس عند التكافؤ.

الكاشف	$K_i$	$PK_i$	مجال تحول ال $PH$	الوسط الحامضي	الوسط المعتدل	الوسط الأساسي
الكاشف						
الهلينتين	$1.8 \times 10^{-4}$	3.74	3.1 - 4.4	وردي	برتقالي	أصفر
أحمر الميثيل	$10^{-5}$	5	4.2 - 6.2	أحمر	برتقالي	أصفر
عباد الشمس		5.2	5 - 8	أحمر	بنفسجي	أزرق
أزرق البروموتيمول	$1.6 \times 10^{-7}$	6.8	6.2 - 7.6	أصفر	أخضر	أزرق
الفينول فتالين	$2 \times 10^{-10}$	9.7	8.2 - 10	عديم اللون	عديم اللون	أحمر قرميدي

بعض الكواشف الملونة ومميزاتها إن تحديد نقطة التكافؤ بواسطة كاشف ملون تكون دقيقة