

التحولات الكيميائية التي تحدث في المنحنيين . Transformation chimique s'effectuant dans les deux sens

I _ التفاعلات حمض _ قاعدة (تذكير)

1 _ المزدوجات قاعدة / حمض

تعريف :

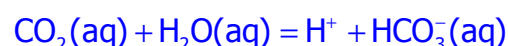
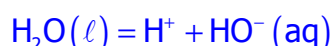
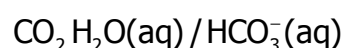
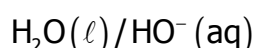
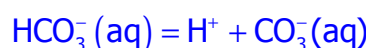
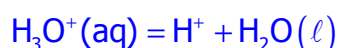
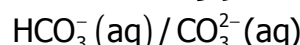
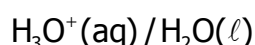
نسمي حمضا حسب برنشتد، كل نوع كيميائي قادر على فقدان بروتون H^+ خلال تفاعل كيميائي .

نسمي قاعدة ، كل نوع كيميائي قادر على اكتساب بروتون H^+ خلال تفاعل كيميائي .
نعرف مزدوجة قاعدة/حمض (HA/A^- أو BH^+/B) بنصف المعادلة حمض - قاعدة .



تمرين تطبيقي :

أكتب نصف المعادلة للمزدوجات قاعدة/حمض التالية :



ملحوظة : يلاحظ أن H_2O و HCO_3^- تارة تتصرف كقاعدة وتارة تتصرف كحمض . لذلك نسميها أمفوليتات .

2 _ التحول حمض - قاعدة .

نعرف تفاعل حمض - قاعدة كل تحول كيميائي يحدث خلاله انتقال بروتونات بين النوع الحمضي والنوع القاعدي .

تمرين تطبيقي :

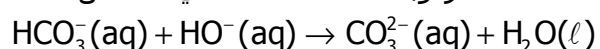
1 _ أكتب معادلة التفاعل حمض - قاعدة التي يمكن أن تحدث بين :

أ _ حمض المزدوجة $H_3O^+(aq) / H_2O(\ell)$ و قاعدة المزدوجة $NH_4^+(aq) / NH_3(aq)$

ب _ حمض المزدوجة $H_2O(\ell) / HO^-(aq)$ و قاعدة المزدوجة $NH_4^+(aq) / NH_3(aq)$

ج _ حمض المزدوجة $CH_3COOH(aq) / CH_3COO^-(aq)$ و قاعدة المزدوجة $HCO_3^-(aq) / CO_3^{2-}(aq)$

2 _ حدد المزدوجتان المتدخلتان في التفاعل :



II _ تعريف وقياس pH محلول مائي .

1 _ تعريف pH محلول مائي .

الخصائص الحمضية أو القاعدية لمحلول ما تتعلق بتركيز الأيونات H_3O^+ المتواجدة في المحلول .

$$10^{-14} \text{ mol / l} [H_3O^+] \{ 1 \text{ mol / l}$$

نلاحظ أن القيم العددية صعبة الاستعمال لكونها جد صغيرة التركيز لذ تم إدراج مقدار pH .

يعرف pH بالنبة للمجاليات المائية ذات التراكيز الضعيفة ، $5.10^{-2} \text{ mol / l} [H_3O^+] \leq$ بالعلاقة

التالية : $pH = -\log[H_3O^+]$ ، تمثل $[H_3O^+]$ العدد الذي يقيس التركيز المولي لأيونات

الأوكسيونيوم ، ونعبر عنه بالوحدة : mol / l .

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

$$\log 10 = 1$$

$$\log 1 = 0$$

$$\log a \cdot b = \log a + \log b$$

$$\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$$

$$\log 10^x = x \log 10 = x$$

$$y = 10^x \Leftrightarrow x = \log y$$

تذكير لبعض خاصيات الدالة اللوغاريتمية

تمرين تطبيقي :

تتوفر على أربعة محاليل مائية (A) و (B) و (C) و (D) تركيز أيونات الأوكسونيوم في المحلولين (A) و (B) تباعا هو :

$$[H_3O^+]_B = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol / } \ell \text{ و } [H_3O^+]_A = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol / } \ell$$

pH المحلولين (C) و (D) تباعا هو : pH_C=2,8 و pH_D=8,9 .

1 - أحسب pH المحلولين (A) و (B) .

نستعمل الآلة الحاسبة pH_A=2,7 و pH_B=4,3

2 - أحسب قيمة تركيز الأيونات $[H_3O^+]$ في المحلولين (C) و (D) .

نستعمل الآلة الحاسبة (10^x)

$$[H_3O^+]_D \approx 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol / } \ell \text{ و } [H_3O^+]_C \approx 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol / } \ell$$

3 - كيف يتغير تركيز أيونات H_3O^+ عند تزايد pH ؟

عند تزايد قيمة pH يتناقص تركيز الأيونات H_3O^+ ، والعكس صحيح .

البرهان :

ليكن A و B محلولان مائيان تركيزهما $[H_3O^+]_A$ و $[H_3O^+]_B$ بحيث أن $[H_3O^+]_A > [H_3O^+]_B$

لدينا من المتساوية السابقة :

$$\log [H_3O^+]_A > \log [H_3O^+]_B$$

$$-\log [H_3O^+]_A < -\log [H_3O^+]_B$$

$$pH_A < pH_B$$

2 - قياس pH محلول مائي .

يمكن قياس pH محلول مائي من تحديد تركيز أيونات الأوكسونيوم $[H_3O^+]$ وكذلك الحالة النهائية

لتفاعل كيميائي .

عمليا نستعمل طريقتان لقياس pH محلول مائي :

أ - استعمال الكواشف الملونة

الكواشف الملونة مواد عضوية عند استعمالها وسط يتغير فيه تركيز أيونات الأوكسونيوم أي

يتغير لونها بوضوح .

تجربة : نأخذ ثلاثة محاليل ذات pH مختلف (pH<6,0 ، 6,0<pH<7,6 ، pH>7,6) نلاحظ بالتتابع أن

الكاشف الملون أزرق البروموتيمول BBT يأخذ الألوان التالية : أصفر ، أخضر ، أزرق .

يسمى المجال [6,0 ; 7,6] منطقة انعطاف الكاشف الملون أزرق البروموتيمول .

ويسمى اللون الذي يأخذه المحلول في هذا المجال باللونية الحساسة (اللون الأخضر) .

يمكن كذلك أن نستعمل ورق pH للقياس pH وهو ورق مشبع بالكواشف الملونة حيث نغمره

في المحلول المراد قياسه ونقارن اللون الذي يظهر بسلم اللونية المرافق لورق

يمكن ورق pH من تحديد قيمة pH بفارق وحدة .

ب - استعمال pH-متر .

مبدأ ال pH - متر :

يتكون ال pH - متر من مجس يكون في غالب الأحيان عبارة عن إلكترود ، مركبة من إلكترودين

، إلكترود مرجعية ذات جهد ثابت وإلكترود للقياس .

يمكن فرق الجهد الكهربائي $U=a-b.pH$ المقاس بين هذين الإلكترودين من قياس pH محلول مائي شريطة أن يعبر الجهاز مسبقا ليأخذ الـ pH – متر بعين الاعتبار قيمتي الوسيطين a و b . والتي تتعلق بدرجة الحرارة وبطبيعة الإلكترودين .
تقدر دقة القياس بواسطة الـ pH – متر تقريبا ب 0,1 وحدة ، وتكون هذه الدقة من رتبة 0,05 بالنسبة للأجهزة الأكثر دقة .

كيفية استعمال pH – متر :

– يجب قبل إنجاز أي قياس غسل الإلكتروود المركبة بالماء المقطر ومسحها بورق نشاف
– يجب تعيير جهاز الـ pH – متر بواسطة محلولين عياريين لهما pH معروف .
* الضبط الأول يجب أن يكون بواسطة محلول عيار ذي $pH=7$
* الضبط الثاني يجب أن يكون ب $pH=4$ إذا كان المحلول المدروس حمضيا أو ب $pH=9$ إذا كان المحلول المدروس قاعديا .
– بعد الانتهاء من القياسات يجب غسل الإلكتروود بالماء المقطر ووضعها في غمدها الوقائي
ج – دقة قياس الـ pH .

تمرين :

لنعتبر محلولاً مائياً ، حيث يعطي قياس pH المحلول القيمة 3,20 حسب هذه الإشارة تكون دقة قياس الـ pH من رتبة 0,05 يعني أن $3,15 \leq pH \leq 3,25$
1 – ما هو تأطير تركيز الأيونات H_3O^+ ؟

$$10^{-3,25} \leq 10^{-pH} \leq 10^{-3,15}$$

$$10^{-3,25} \leq [H_3O^+] \leq 10^{-3,15}$$

$$5,623.10^{-4} \text{ mol / } \ell \leq [H_3O^+] \leq 7,079.10^{-4} \text{ mol / } \ell$$

حساب الارتياح المطلق :

$$\Delta[H_3O^+] = \frac{7,079.10^{-4} \text{ mol / } \ell - 5,623.10^{-4} \text{ mol / } \ell}{2} = 0,7.10^{-4} \text{ mol / } \ell$$

$$[H_3O^+] = 6,3 \pm 0,7.10^{-4} \text{ mol / } \ell$$

2 – ما هي دقة تحديد تركيز الأيونات H_3O^+ ؟

حساب دقة القياس أو الارتياح النسبي :

$$\frac{\Delta[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{7.10^{-5}}{6,3.10^{-4}} = 0,11$$

III – التحولات الكلية وغير الكلية .

1 – إبراز تحول غير كلي .

النشاط التجريبي 1

نصب في حوض معيرة سعتها $V_0=500,0\text{ml}$ مملوءة بالماء المقطر ، حجماً $V=1,00\text{ml}$ من حمض الإيثانويك CH_3COOH الموجود في قنبلة لصيقتها تحمل المعلومات الموجودة على الوثيقة جانبه .

بعد تجانس المحلول المحصل عليه نقيس pH المحلول المحصل عليه بواسطة جهاز pH – متر ، نحصل على النتيجة التالية : $pH=3,10$.

1 – اكتب معادلة التفاعل حمض – قاعدة الذي يحدث بين حمض الإيثانويك والماء .

acide acétique 99 - 100%
pur

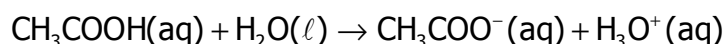
C_2H_4O M=60,05g/mol

Point de cristallisation 16,0-16,6°C

CH_3COOH % 99,5 d=1,05

خلال هذا التفاعل يحدث انتقال البروتونات من حمض المزدوجة $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ إلى قاعدة المزدوجة $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$.

معادلة التفاعل كالتالي :



2 - أحسب كمية المادة البدئية لحمض الإيثانويك المستعمل .
لدينا كمية المادة البدئية لحمض الإيثانويك هي :

$$n_i = \frac{m_i}{M} \quad \text{بحيث أن}$$

$$d = \frac{\rho_{\text{acide}}}{\rho_{\text{eau}}} \Rightarrow \rho_{\text{acide}} = d \cdot \rho_{\text{eau}}$$

$$\rho_{\text{acide}} = \frac{m}{V} \Rightarrow m_i = \rho_{\text{acide}} \cdot V = d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V$$

$$n_i = \frac{d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V}{M}$$

$$n_i = \frac{1,05 \times 1 \times 10^3 \times 1 \times 10^{-3}}{60} = 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

3 - أنشئ الجدول الوصفي لتطور المجموعة الكيميائية .
انطلاقاً من قيمة pH حدد التقدم النهائي للتفاعل .

المعادلة الكيميائية		$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$					
الحالة	التقدم	كميات المادة					
البدئية	0	n_i	بوفرة		0		0
خلال التفاعل	x	$n_i - x$	بوفرة		x		x
النهائية	x_{max}	$n_i - x_{\text{max}}$	بوفرة		x_{max}		x_{max}

- المتفاعل المحد هو حمض الإيثانويك لأن الماء دائماً يوجد بوفرة .

- التقدم الأقصى :

$$n_i - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow 1,75 \cdot 10^{-2} - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol} / \ell$$

استقرار pH الخليط التفاعلي على القيمة 3 يدل على أن المجموعة توجد في حالتها النهائية أي أن تركيز الأيونات $[\text{H}_3\text{O}^+]$ في هذه الحالة هو :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,1} \approx 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / \ell$$

حسب جدول التقدم أن : $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$ فإن التقدم النهائي للتفاعل هو :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = x_f \Rightarrow x_f = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V_f$$

$$x_f = 1,7 \cdot 10^{-2} \times 500 \cdot 10^{-3} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

3 - قارن التقدم النهائي والتقدم الأقصى . ماذا تستنتج ؟

$x_f < x_{\max}$ التقدم النهائي أصغر من التقدم الأقصى

وتكون كمية حمض الإيثانويك في الحالة النهائية هي :

$$n_f(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_i - x_f \Rightarrow n_f(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,71 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

نستنتج أن المتفاعل المحد لم يختف كلياً وبالتالي فالتحول المدروس ليس كلياً ، فكل المتفاعلات والنواتج تتواجد معا في الحالة النهائية .

2 - نسبة التقدم النهائي .

لمقارنة التقدم النهائي لتفاعل مع تقدمه الأقصى نعرف مقدار يسمى **نسبة التقدم النهائي** للتفاعل

$$\text{ونرمز له بالحرف } \tau \text{ حيث } \tau = \frac{x_f}{x_{\max}} .$$

وهو مقدار بدون وحدة . $0 < \tau < 1$ ويمكن أ، نعبر عنه بنسبة مائوية .

ملحوظة : في حالة $\tau = 1$ أي أن $x_f = x_{\max}$ يعني أن التفاعل كلي .

4 - أحسب نسبة التقدم النهائي في النشاط السابق .

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{0,0175} = 2,3 \cdot 10^{-2} = 2,3\% \quad \text{لدينا حسب العلاقة :}$$

وهذا يدل على أن 2.3 من بين 100 جزيئة لحمض الإيثانويك هي التي تفاعلت مع الماء . أي أن التفاعل محدود (غير كلي)

3 - منحا تطور تحول كيميائي .

المناولة 2 في النشاط التجريبي 1

نضيف حوالي 0,50g من بلورات الإيثانوات الصوديوم CH_3COONa فنلاحظ أن pH يأخذ قيمة 5,10 .

1 - كيف تطورت قيمة pH ؟

$$\text{pH}_2 > \text{pH}_1 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_1 < [\text{H}_3\text{O}^+]_2$$

2 - في أي منحى تطورت المجموعة الكيميائية ؟

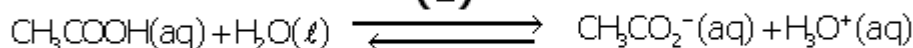
مما يدل على أن المجموعة تطورت في منحى تناقص الأيونات H_3O^+ ، أي في المنحى غير المباشر لمعادلة التفاعل .

3 - قارن منحيي التطور في الحالتين .

تطورت المجموعة في منحى اختفاء الأيونات H_3O^+ لأن الحجم بقي ثابتا تقريبا ، وبالتالي فإن المجموعة تطورت في المنحى غير المباشر لمعادلة التفاعل .

المنحى المباشر

(1)



(2)

المنحى غير المباشر

نستنتج أن التفاعل الحاصل يحدث في منحين نقول أن هذا **التفاعل محدود** وننمذجه بالمعادلة الكيميائية التالية مع استعمال الإشارة التالية : $\rightleftharpoons$

ونعمم هذه النتيجة بالنسبة لجميع تفاعلات حمض - قاعدة على الشكل التالي :

يحدث خلال تفاعل كيميائي غير كلي ، تفاعل في المنحين . (المباشر وغير المباشر لمعادلة التفاعل)

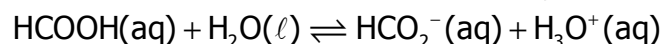
IV - حالة توازن مجموعة كيميائية .

تعريف حالة توازن مجموعة كيميائية

مثال :

نحضر محلولاً (S) لحمض الميثانويك HCOOH بإذابة $n_i = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ من حمض الميثانويك في الماء الخالص للحصول على 1l من محلول (S) .

تكون المجموعة المحصلة مقر تحول كيميائي نمذجه بتفاعل معادلته :



يبين قياس pH المحلول (S) أن التقدم النهائي للتفاعل هو : $x_f = 0,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

ما تركيب المجموعة في الحالة النهائية ؟

ننشئ جدول التقدم لتطور المجموعة الكيميائية :

المعادلة الكيميائية		$\text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$					
الحالة	التقدم	كميات المادة					
البدئية	0	$n_i(\text{HCOOH})$	بوفرة		0		0
خلال التفاعل	x	$n_i - x$	بوفرة		x		x
النهائية	x_f	$n_i - x_f$	بوفرة		x_f		x_f

في الحالة النهائية وحسب جدول التقدم لدينا :

$$n_f(\text{HCOO}^-) = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = x_f = 0,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

وبالنسبة لحمض الميثانويك لدينا :

$$n_f(\text{HCOOH}) = n_i - x_f = 5,00 \cdot 10^{-3} - 0,86 \cdot 10^{-3} = 4,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

يلاحظ أن المجموعة في الحالة النهائية تتكون من المتفاعلات والنواتج التي تبقى كمية مادتها ثابتة خلال الزمن أي أن المجموعة الكيميائية في حالة توازن كيميائي .

نعم هذه النتيجة :

يمكن خلال التحول الكيميائي لبعض المجموعات ، أن نحصل على حالة تتواجد فيها المتفاعلات والنواتج معا بنسب ثابتة . تسمى هذه الحالة النهائية ، حالة التوازن الديناميكي.

V - التفسير الميكروسكوبي لحالة التوازن الديناميكي .

تكون مجموعة كيميائية في حالة توازن كيميائي ، إذا بقيت درجة الحرارة والضغط وتراكيز المتفاعلات والنواتج ثابتة خلال الزمن .

كيف نفسر ميكروسكوبيا هذا التوازن الكيميائي من وجهة النظر الميكروسكوبية ؟
نعتبر المجموعة الكيميائية التالية : $A + B \rightleftharpoons C + D$

ماذا نعني بحدوث تفاعل بين A و B ؟ يعني أن تصادمهما يؤدي إلى تكون نوعان كيميائيان C و D وذلك نتيجة التصادمات الفعالة والتي تؤدي إلى تكسير الروابط فحين هناك تصادمات غير فعالة لا تغير الروابط فكلما كان تراكيز الأنواع الكيميائية كبيرة ، كان احتمال الالتقاء والتصادمات الفعالة كبيرا وبالتالي تكون سرعة التفاعل أكبر .

إذا كانت المجموعة في الحالة البدئية تضم النوعين A و B فإن التفاعل يحدث بدئيا في المنحنى المباشر
(1) بسرعة v_1 . $A + B \rightarrow C + D$

ينتج عن تزايد تقدم هذا التفاعل ، خلال الزمن :

- تناقص كميتي النوعين A و B وبالتالي تناقص عدد التصادمات الفعالة بينهما مما يؤدي إلى تناقص السرعة v_1 .
 - تزايد كميتي النوعين C و D وبالتالي تزايد عدد التصادمات الفعالة بينهما مما يؤدي إلى تزايد السرعة v_2 في المنحى غير المباشر $C + D \rightarrow A + B$
- عند تساوي سرعتين v_1 و v_2 فإن كمية مادة المتفاعل A التي يستهلكها التفاعل المباشر تساوي كميته المتكونة خلال التفاعل في المنحى غير المباشر . أي أن التراكيز المولية للمجموعة تبقى ثابتة خلال الزمن . لكن على م الحرارة والضغط و pH لا تتغير .