

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

I _ التفاعلات حمض _ قاعدة (تذكير)

1 _ المزدوجات قاعدة / حمض

تعريف :

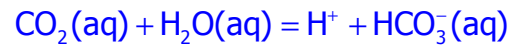
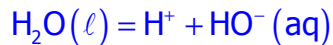
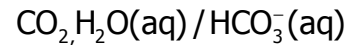
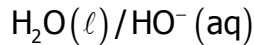
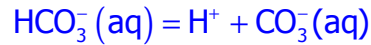
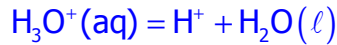
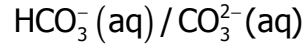
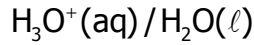
نسمي حمضا حسب برنشتد، كل نوع كيميائي قادر على فقدان بروتون H^+ خلال تفاعل كيميائي .

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 :



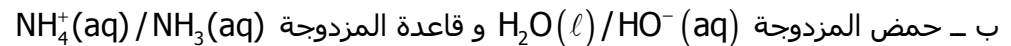
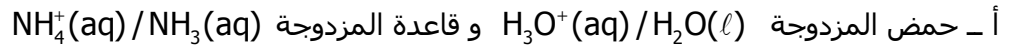
ملحوظة : يلاحظ أن H_2O و HCO_3^- تارة تتصرف كقاعدة وتارة تتصرف كحمض . لذلك نسميها أمفوليتات .

2 _ التحول حمض - قاعدة .

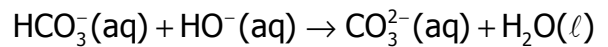
نعرف تفاعل حمض - قاعدة كل تحول كيميائي يحدث خلاله انتقال بروتونات بين النوع الحمضي والنوع القاعدي .

تمرين تطبيقي :

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



2 _ حدد المزدوجتان المتدخلتان في التفاعل :



II _ تعريف وقياس pH محلول مائي .

1 _ تعريف pH محلول مائي .

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

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

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

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

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

الأوكسيونوم ، 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 خصائص 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 :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{B}} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol / l} \quad \text{و} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{A}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol / l}$$

pH المحلولين (C) و (D) تباعا هو : $\text{pH}_{\text{D}}=8,9$ و $\text{pH}_{\text{C}}=2,8$.

1 - أحسب pH المحلولين (A) و (B) .

نستعمل الآلة الحاسبة $\text{pH}_{\text{A}}=2,7$ و $\text{pH}_{\text{B}}=4,3$

2 - أحسب قيمة تركيز الأيونات $[\text{H}_3\text{O}^+]$ في المحلولين (C) و (D) .

نستعمل الآلة الحاسبة (10^x)

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{D}} \approx 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol / l} \quad \text{و} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{C}} \approx 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol / l}$$

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

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

البرهان :

ليكن A و B محلولان مائيان تركيزهما $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{A}}$ و $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{B}}$ بحيث أن $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{A}} > [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{B}}$

لدينا من المتساوية السابقة :

$$\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{A}} > \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{B}}$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{A}} < -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{B}}$$

$$\text{pH}_{\text{A}} < \text{pH}_{\text{B}}$$

2 - قياس pH محلول مائي .

يمكن قياس pH محلول مائي من تحديد تركيز أيونات الأوكسونيوم $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 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 pH الوسط يتغير لونها بوضوح .

تجربة : نأخذ ثلاثة محاليل ذات pH مختلف ($\text{pH} < 6,0$ ، $6,0 < \text{pH} < 7,6$ ، $\text{pH} > 7,6$) 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 pH .

يمكن ورق pH من تحديد قيمة pH بفارق وحدة .

ب - استعمال pH-متر .

مبدأ الـ pH - متر :

يتكون الـ 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 إنحاز أي قياس غسل الإلكتروود المركبة بالماء المقطر ومسحها بورق نشاف .
– يجب تعبير جهاز الـ pH – متر بواسطة محلولين عبارين لهما pH معروف .
* الضبط الأول يجب أن يكون بواسطة محلول عبار 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 حوجلة معيرة سعته $V_0=500,0\text{ml}$ مملوءة بالماء المقطر ، حجماً $V=1,00\text{ml}$ من حمض الإيثانويك CH_3COOH الموجود في قنينة 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

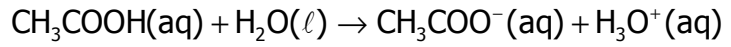
C_2H_4O M=60,05g/mol

Point de cristallisation 16,0-16,6°C

CH_3COOH % 99,5 d=1,05

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

معادلة التفاعل كالتالي :



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

$$n_i = \frac{m_i}{M}$$

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

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

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

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

3 - أنشئ الجدول الوصفي لتطور المجموعة الكيميائية .
 انطلاقا 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 دائما 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 يخفف 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

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

وهو مقدار بدون وحدة . $0 < \tau < 1$ ويمكن أن، 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 .

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

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

3 - منحنيا 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 منحنى تطورت المجموعة الكيميائية ؟

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

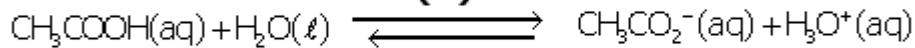
3 - قارن منحيي التطور في الحالتين .

تطورت المجموعة في منحنى اختفاء الأيونات H_3O^+ لأن الحجم بقي ثابتا تقريبا ، وبالتالي فإن

المجموعة تطورت في المنحنى غير المباشر لمعادلة التفاعل .

المنحنى المباشر

(1)



(2)

المنحنى غير المباشر

نستنتج أن التفاعل الحاصل يحدث في منحين نقول أن هذا **التفاعل محدود** ونمذجه 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)

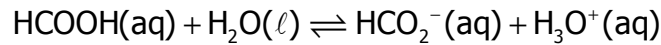
IV - حالة توازن مجموعة كيميائية .

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 ؟

نشئ جدول التقدم لتطور المجموعة الكيميائية :

المعادلة الكيميائية		$\text{HCOOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^{\text{-}}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
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 .

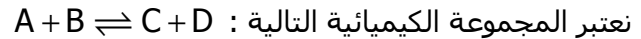
نعم هذه النتيجة :

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 .

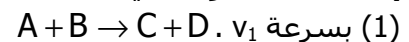
تكون مجموعة كيميائية في حالة توازن كيميائي ، إذا بقيت درجة الحرارة والضغط وتراكيز المتفاعلات والنواتج ثابتة خلال الزمن .

كيف نفسر ميكروسكوبيا هذا اللاتطور ؟ وما مدلول التوازن الكيميائي من وجهة النظر الميكروسكوبية ؟



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



- 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 مستوى السلم الماكروسكوبي يظهر وكأن المجموعة لا تتطور ، لأن درجة الحرارة والضغط و pH لا تتغير .