

التحولات الكيميائية التي تحدث في المنحنيين .

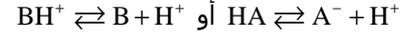
Transformation chimique s'effectuant dans les deux sens

I _ التفاعلات حمض _ قاعدة (تذكير)

1 _ المزدوجات قاعدة / حمض

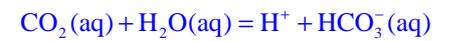
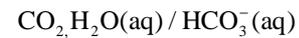
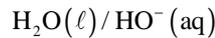
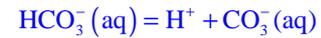
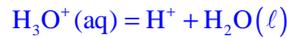
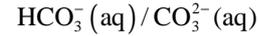
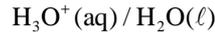
تعريف :

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 (BH^+/B أو HA/A^-) 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 :

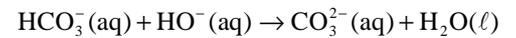
1 _ أكتب معادلة التفاعل حمض - قاعدة التي يمكن أن تحدث بين :

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 .

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

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

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

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

mol / l

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

تذكير لبعض خصائص الدالة اللوغريتمية

تمرين تطبيقي :

نتوفر على أربعة محاليل مائية (A) و (B) و (C) و (D)

تركيز أيونات الأوكسيونوم في المحلولين (A) و (B) تباعا هو :

$$[H_3O^+]_B = 5,1.10^{-5} \text{ mol/l} \quad \text{و} \quad [H_3O^+]_A = 2,0.10^{-3} \text{ mol/l}$$

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)

$$\begin{aligned} \log 10 &= 1 \\ \log 1 &= 0 \\ \log a.b &= \log a + \log b \\ \log \frac{a}{b} &= \log a - \log b \\ \log 10^x &= x \log 10 = x \\ y = 10^x &\Leftrightarrow x = \log y \end{aligned}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_D \approx 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol} / \ell \text{ و } [\text{H}_3\text{O}^+]_C \approx 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / \ell$$

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 $[\text{H}_3\text{O}^+]_A$ و $[\text{H}_3\text{O}^+]_B$ بحيث أن $[\text{H}_3\text{O}^+]_A > [\text{H}_3\text{O}^+]_B$

لدينا من المتساوية السابقة :

$$\log [\text{H}_3\text{O}^+]_A > \log [\text{H}_3\text{O}^+]_B$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+]_A < -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_B$$

$$\text{pH}_A < \text{pH}_B$$

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 في 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 $U = a - b \cdot \text{pH}$ المقاس بين هذين إلكترودين من قياس pH محلول مائي شريطة أن يعير 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 بـ 0,1 وحدة ، وتكون هذه الدقة من رتبة 0,05 بالنسبة للأجهزة الأكثر دقة .

كيفية استعمال pH - متر :

= يجب قبل إنجاز أي قياس غسل الإلكترود 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 $\text{pH} = 7$

* الضبط الثاني يجب أن يكون بـ $\text{pH} = 4$ إذا كان المحلول المدروس حمضيا أو بـ $\text{pH} = 9$ إذا كان المحلول المدروس قاعديا .

= بعد الانتهاء من القياسات يجب غسل الإلكترود بالماء المقطر ووضعها في غمدها الوقائي .

ج - دقة قياس الـ pH .

تعرين :

لنعتبر محلول مائيا ، حيث يعطي قياس pH المحلول القيمة 3,20 حسب هذه الإشارة تكون دقة قياس الـ pH من رتبة 0,05 يعني
 $3,15 \leq \text{pH} \leq 3,25$

1 - ما هو تأطير تركيز الأيونات H_3O^+ ؟

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

$$10^{-3,25} \leq [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 10^{-3,15}$$

$$5,623 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / \ell \leq [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 7,079 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / \ell$$

حساب الارتفاع المطلق :

$$\Delta [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{7,079 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / \ell - 5,623 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / \ell}{2} = 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / \ell$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,3 \pm 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / \ell$$

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

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 حوالة معيارية سعتها $V_0=500,0ml$ مملوءة بالماء

المقطر ، حجما $V=1,00ml$ من حمض الإيثانويك CH_3COOH

الموجود في قنينة لصيقتها تحمل المعلومات الموجودة على الوثيقة جانبه .

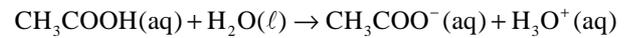
بعد تجانس المحلول المحصل عليه نقيس pH المحلول المحصل عليه بواسطة جهاز pH - متر ، نحصل على النتيجة التالية :
pH=3,10 .

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

خلال هذا التفاعل يحدث انتقال البروتونات من حمض المزدوجة $CH_3COOH(aq) / CH_3COO^-(aq)$ إلى قاعدة المزدوجة

$H_3O^+(aq) / H_2O(l)$.

معادلة التفاعل كالتالي :



2 - أحسب كمية المادة البدئية لحمض الإيثانويك المستعمل .

لدينا كمية المادة البدئية لحمض الإيثانويك هي :

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

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

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

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

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

3 - أنشئ الجدول الوصفي لتطور المجموعة الكيميائية .

انطلاقا من قيمة pH حدد التقدم النهائي للتفاعل .

المعادلة الكيميائية		$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$			
الحالة	التقدم	كميات المادة			
البدئية	0	n_i	بوفرة	0	0
خلال التفاعل	x	$n_i - x$	بوفرة	x	x
النهائية	x_{\max}	$n_i - x_{\max}$	بوفرة	x_{\max}	x_{\max}

- المتفاعل المحد هو حمض إيثانويك لأن الماء دائما يوجد بوفرة .

- التقدم الأقصى :

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

استقرار pH الخليط التفاعلي على القيمة 3,10 يدل على أن المجموعة توجد في حالتها النهائية أي أن تركيز الأيونات $[H_3O^+]$ في هذه الحالة هو :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-3,1} \approx 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol / } \ell$$

حسب جدول التقدم لدينا : $[H_3O^+] = x$ فإن التقدم النهائي للتفاعل هو :

$$n(H_3O^+) = x_f \Rightarrow x_f = [H_3O^+] \times V_f$$

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

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 :

$$n_f(CH_3COOH) = n_i - x_f \Rightarrow n_f(CH_3COOH) = 1,71 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

نستنتج أن المتفاعل المحد لم يخف 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 ونرمز له بالحرف τ حيث

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

وهو مقدار بدون وحدة . $0 < \tau < 1$ ويمكن أ، نعب 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 إيثانويك هي التي تفاعلت مع الماء . أي أن التفاعل محدود (غير كلي)

3 _ منحيا 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 ؟

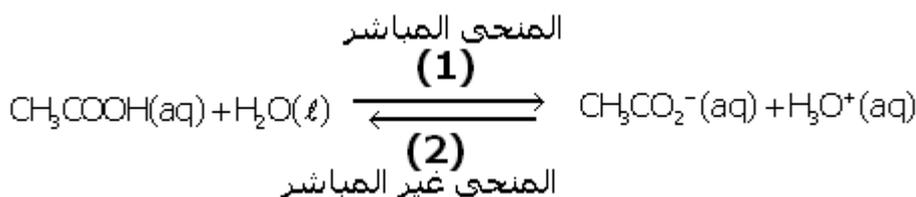
$$pH_2 > pH_1 \Rightarrow [H_3O^+]_2 < [H_3O^+]_1$$

2 _ في أي منحى تطورت المجموعة الكيميائية ؟

حسب السؤال السابق فإن المجموعة تطورت في منحى تناقص الأيونات H_3O^+ ، أي في المنحى غير المباشر لمعادلة التفاعل .

3 _ قارن منحيا التطور في الحالتين .

تطورت المجموعة في منحى اختفاء الأيونات H_3O^+ لأن الحجم بقي ثابتا تقريبا ، أي في المنحى غير المباشر لمعادلة التفاعل . نستنتج أن التفاعل الحاصل يحدث في منحيين 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 المنحيين . (المباشر وغير المباشر لمعادلة التفاعل)

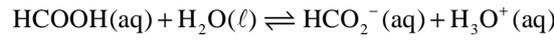
IV _ حالة توازن مجموعة كيميائية .

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

نعلم 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.

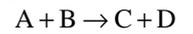
V - التفسير الميكروسكوبي لحالة التوازن الديناميكي .

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 ؟

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 في حين هناك تصادمات غير فعالة لا تغير الروابط .

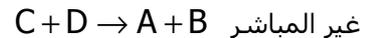
فكلما كان تراكيز الأنواع الكيميائية كبيرة ، كان احتمال الالتقاء والتصادمات الفعالة كبيرا وبالتالي تكون سرعة التفاعل أكبر . إذا كانت المجموعة في الحالة البدئية تضم النوعين A و B فإن التفاعل يحدث بدئيا في المنحنى المباشر (1) بسرعة v_1 .



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 المنحنى



عند تساوي السرعتين v_1 و v_2 فإن كمية مادة المتفاعل A التي يستهلكها التفاعل المباشر تساوي كميته المتكونة خلال التفاعل في المنحنى 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 .