

المستوى: 3 ع ر + ر
ملخص رقم: 04

الوحدة 04 : تطور جملة كيميائية
نوع حالة التوازن

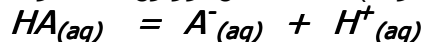
المجال : التطورات
الرتبية

1 - الأحماض و الأسس حسب تعريف برونشتد :

1.1 - الأحماض :

1.1.1 - تعريف الحمض :

هو كل فرد كيميائي (شاردة ، جزئ) بإمكانه فقدان بروتون H^+ أو أكثر .

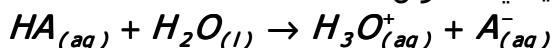


أمثلة :

* حمض كلور الهيدروجين HCl * حمض الكبريت H_2SO_4 * شاردة الهيدرونيوم H_3O^+

1.1.2 - الحمض القوي :

هو الحمض الذي يتشرد كليا في الماء وفق المعادلة :

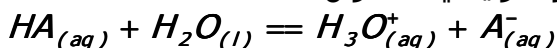


أمثلة : * حمض كلور الهيدروجين HCl * شاردة الهيدرونيوم H_3O^+

الحمض القوي يحقق مايلي $[H_3O^+] = C$: تركيز الحمض القوي .

1.1.3 - الحمض الضعيف :

هو الحمض الذي يتشرد جزئيا في الماء وفق المعادلة :

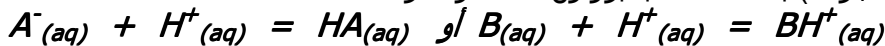


أمثلة : * الأحماض العضوية مثل حمض الخل CH_3COOH * شاردة الأمونيوم NH_4^+

2 - الأسس :

1.2.1 - تعريف الأساس :

هو كل فرد كيميائي (شاردة ، جزئ) بإمكانه اكتساب بروتون H^+ أو أكثر .



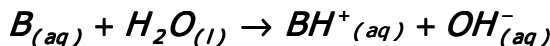
أمثلة :

* شاردة الماءات OH^- * شاردة الايثانوات CH_3COO^- * غاز النشادر NH_3
ملاحظة : كل جسم نقي قادر على اعطاء شوارد الماءات OH^- عند تفاعله (انحلاله) مع الماء هو أساس .

أمثلة : * ماءات الصوديوم $NaOH$ * ماءات الكالسيوم $Ca(OH)_2$

1.2.2 - الأساس القوي :

هو الأساس الذي يتشرد كليا وفق المعادلة :



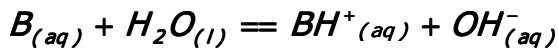
أمثلة : * شاردة الماءات OH^- * ماء جافيل (هيبوكلوريت الصوديوم) $NaClO$.

* ماءات الصوديوم $NaOH$ * ماءات البوتاسيوم KOH .

الأساس القوي يحقق مايلي : $[OH^-] = C$: تركيز الاساس القوي .

1.2.3 - الأساس الضعيف :

هو الأساس الذي يتشرد جزئيا في الماء وفق المعادلة :



أمثلة : * غاز النشادر NH_3 ، * الأمينات مثل ميثيل أمين CH_3-NH_2 .

3 - 1 - الثانية (أساس / حمض) : $HA_{(aq)} = A^{-}(aq) + H^{+}(aq)$

نسمي الثانية (HA / A^{-}) بالثانية (أساس / حمض)

ملاحظة :

* اذاحلنا حمضا في الماء ، فان الماء يلعب دور أساس بالثانية (H_3O^+ / H_2O)

* اذاحلنا أساسا في الماء ، فان الماء يلعب دور حمض بالثانية (H_2O / OH^-)

4 - 1 - التفاعل (حمض - أساس) :

التفاعل (حمض - أساس) هو تفاعل يحدث فيه تبادل للبروتونات بين ثنائيتين (أساس₁ / حمض₁) و (أساس₂ / حمض₂) .

2 - pH محلول مائي :

2-1 - تعريف الـ pH (درجة الحموضة) :

ان pH محلول مائي مرتبط بتركيز شوارد الهيدرونيوم حسب العلاقة الاتية :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad \text{أو} \quad pH = -\text{Log} [H_3O^+]$$

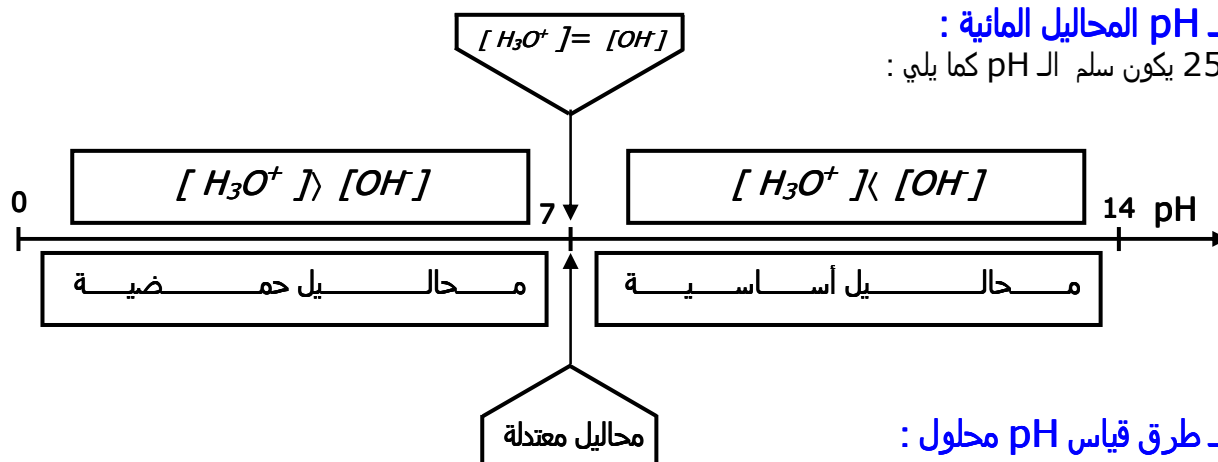
حيث Log هو اللوغاريتم العشري ، $\text{Log } 10 = 1$ ، $\text{Log } x = \frac{\ln x}{\ln 10}$ ،

ملاحظات :

- * ان خواص اللوغاريتم العشري هي نفسها خواص اللوغاريتم النيبيري .
- * العلاقة صحيحة من أجل المحاليل المخففة أي $[H_3O^+] \leq 5 \times 10^{-2} \text{ mol / l}$.
- * ان لـ pH يتغير بالتعاكس مع $[H_3O^+]$.
- * كلما كان pH محلول أصغر كلما زادت حموضته و ناقليته الكهربائية .

2-2 - pH المحاليل المائية :

عند 25°C يكون سلم الـ pH كما يلي :



2-3 - طرق قياس pH محلول :

يمكن قياس الـ pH لمحلول بطريقتين هما :

- أ - باستخدام جهاز يسمى مقياس الـ pH (pH - متر) ، قياس دقيق لدرجة الحموضة .
- ب - باستخدام الكواشف الملونة مثل ورق الـ pH ، قياس تقريبي لدرجة الحموضة .

3 - تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن :

3-1 - التقدم النهائي و التقدم الأعظمي و نسبة التقدم :

نعتبر التحول الكيميائي النمذج بالمعادلة الكيميائية الاتية : $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$:
جدول تقدم التفاعل :

حالة الجملة	تقدم التفاعل (mole)	$HA_{(aq)}$	$+ H_2O_{(l)}$	$=$	$H_3O^+_{(aq)}$	$+ A^-_{(aq)}$
الحالة لابتدائية	$x=0$	n_0	زيادة		0	0
الحالة الانتقالية	$x(t)$	$n_0 - x$	زيادة		x	x
الحالة النهائية	x_f	$n_0 - x_f$	زيادة		x_f	x_f

- أ - التقدم النهائي (x_f) : هو قيمة التقدم لما تتوقف الجملة الكيميائية عن التطور .
- ب - التقدم الأعظمي (x_{max}) : هو قيمة التقدم الموافق لاستهلاك المتفاعل المحد .
- ج - نسبة التقدم (τ) و النسبة النهائية للتقدم (τ_f) :

$$0 \leq \tau_f \leq 1 \quad \text{حيث}$$

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

* نسبة التقدم (τ) :

$$0 < \tau_f \leq 1$$

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

* النسبة النهائية للتقدم (τ_f) :

* بالنسبة للحمض الضعيف : $\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C_1}$: التركيز الابتدائي للحمض . C_1

* بالنسبة للأساس الضعيف : $\tau_f = \frac{[OH^-]_f}{C_2}$: التركيز الابتدائي للأساس . C_2

* إذا كان $\tau_f = 1$ فإن $X_f = X_{max}$ ويكون التحول الكيميائي تام .

ومنه الأفراد الكيميائية المتواجدة في الحالة النهائية هي : H_2O, A^-, OH^-, H_3O^+ .

* إذا كان $\tau_f < 1$ فإن $X_f < X_{max}$ ويكون التحول الكيميائي غير تام (محدود) .

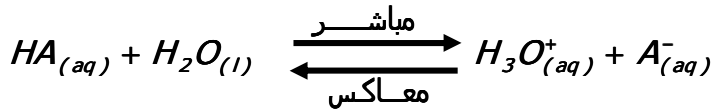
ومنه الأفراد الكيميائية المتواجدة في الحالة النهائية هي : H_2O, A^-, OH^-, H_3O^+ ، متبقي HA .

أي أن التحول الكيميائي توقف عن التطور دون بلوغ تقدمه الأعظمي و أن كل المتفاعلات و النواتج متواجدة بكميات ثابتة في المزيج ، تعرف هذه الظاهرة بحالة التوازن الكيميائي .

3 - 2 - مفهوم حالة التوازن :

3 - 2 - 1 - تفسير التوازن الكيميائي على المستوى العياني (الماكروسكوبي) :

يتوقف تطور الجملة الكيميائية لأن سرعة التفاعل في الاتجاه المباشر تساوي سرعته في الاتجاه المعاكس .



التفاعلان عكسيان و يحدثان معا فتكتب المعادلة بسهمين (\rightleftharpoons) أو (\rightleftharpoons)

3 - 2 - 2 - تفسير التوازن الكيميائي على المستوى المجهرى (الميكروسكوبي) :

تكون عدد التصادمات الفعالة في الاتجاه المباشر تساوي عدد التصادمات الفعالة في الاتجاه المعاكس خلال نفس الزمن فنقول أنه حدث توازن كيميائي .

3 - 3 - كسر التفاعل (Q_r , quotient de reaction) :

نعتبر التحول الكيميائي النمذج بالمعادلة الكيميائية الاتية : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

حيث A, B, C, D . الأنواع الكيميائية .

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$. المعاملات الستوكيو مترية (أعداد طبيعية و أصغرية) .

$$Q_r = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

* كسر التفاعل يعطى بالعلاقة الاتية :

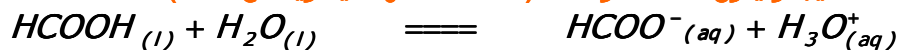
ملاحظة : إذا كان أحد أفراد الجملة مادة غير منحلة (صلبة أو غاز متصاعد أو مادة مذيية مثل الماء) فلا تدخل في العلاقة .

مثال - 1 - تفاعل حمض الميثانويك مع الايثانوات :



$$Q_r = \frac{[CH_3COOH] [HCOO^-]}{[HCOO] [CH_3COO^-]}$$

مثال - 2 - حالة الماء مذيب و يكون متفاعلا أو ناتجا (تفاعل حمض الميثانويك مع الماء) :



$$Q_r = \frac{[HCOO^-] [H_3O^+]}{[HCOOH]}$$

مثال - 3 - حالة الماء ليس مذيبا و يكون متفاعلا أو ناتجا [تفاعل حمض الايثانويك مع الايثانول (تفاعل الأسترة)] :



$$Q_r = \frac{[CH_3COOC_2H_5] [H_2O]}{[CH_3COO] [C_2H_5OH]}$$

مثال 4 - حالة تفاعل يكون أحد المتفاعلات أو النواتج نوع كيميائي صلب (تفاعل كبريتات النحاس مع معدن الزنك) :



$$Q_r = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

3 - 4 - ثابت التوازن K :

نعتبر التحول الكيميائي النمذج بالمعادلة الكيميائية الاتية : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$
 عند التوازن الكيميائي يكون كسر التفاعل النهائي Q_r ثابتا

و يسمى في هذه الحالة ثابت التوازن الكيميائي و يرمز له بالرمز K و نكتب : $K = Q_r = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$

ملاحظات :

- أ - ثابت التوازن K يوافق معادلة التفاعل في اتجاه معين فهو يميز التفاعل الحادث .
- ب - ثابت التوازن K لا يتعلق بكميات مادة المتفاعلات (التراكيز) .
- ج - ثابت التوازن K لا يتعلق الا بدرجة الحرارة .
- د - اذا كان $K > 10^4$ فيمكن اعتبار التحول تام .

3 - 5 - تأثير الحالة الابتدائية لجملة على نسبة التقدم النهائي :

* النسبة النهائية لتقدم التفاعل (τ_f) تتعلق بالحالة الابتدائية للجملة (التركيز المولي الابتدائي C) و بثابت التوازن K

$$K = Q_r = \frac{\tau_f^2 \cdot C}{1 - \tau_f} \quad \text{وفق العلاقة :}$$

4 - التحولات حمض - أساس :

4 - 1 - التشرذ الذاتي للماء :

الماء المقطر يتفكك ذاتيا الى شوارد H_3O^+ و OH^- وفق التفاعل الاتي :



4 - 2 - الجداء الشاردي للماء :

يعرف الجداء الشاردي للماء بثابت التوازن للماء و يرمز له بالرمز K_e و يعطى بالعلاقة : $K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$
 K_e ثابت يتعلق بدرجة الحرارة .

* نعرف الـ pK_e بالعلاقة : $pK_e = -\log k_e$ أو $K_e = 10^{-pK_e}$

* عند $25^\circ C$ يكون :

$$pK_e = 14 \quad \text{ومنه} \quad K_e = 10^{-14} *$$

* PH الماء المقطر هو 7 ومنه $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot l^{-1}$

ملاحظة : * الحمض القوي يحقق العلاقة الاتية : $PH = -\log C_1$

* الأساس القوي يحقق العلاقة الاتية : $PH = \log C_2 + 14$

C_1 : التركيز المولي للحمض القوي C_2 : التركيز المولي للاساس القوي

4 - 3 - ثابت الحموضة K_a و الـ pK_a للثنائية (أساس / حمض) :

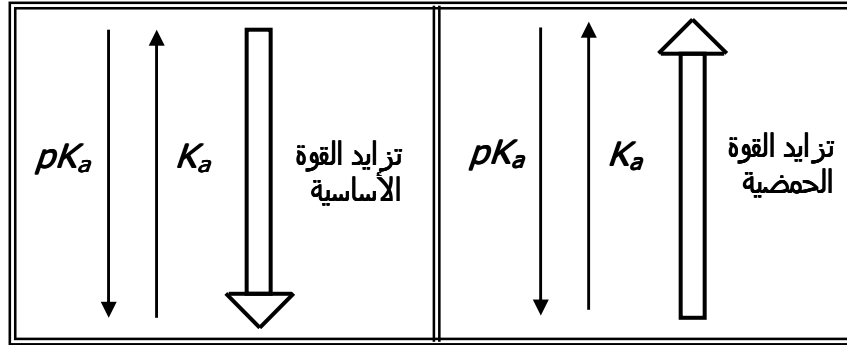
نعتبر التحول الكيميائي النمذج بالمعادلة الكيميائية الاتية : $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$
 ان ثابت الحموضة K_a للثنائية (HA / A^-) هو ثابت التوازن K الموافق لمعادلة التفاعل و نكتب :

$$K_a = K = \frac{[H_3O^+]_f [A^-]_f}{[AH]_f} \Leftrightarrow K_a = K = \frac{[H_3O^+]_f [الأساس]_f}{[الحمض]_f}$$

نعرف الـ pK_a للثنائية (HA / A^-) كالتالي : $K_a = 10^{-pK_a} \Rightarrow pK_a = -\log K_a$

ملاحظات :

- * K_a و pK_a ثابتان يتعلقان بدرجة الحرارة. pK_a يتغير بالتعكس مع K_a .
- * كلما كان K_a أكبر كان pK_a أصغر كان الحمض أقوى و الأساس أضعف.
- * كلما كان K_a أصغر كان pK_a أكبر كان الحمض أضعف و الأساس أقوى.

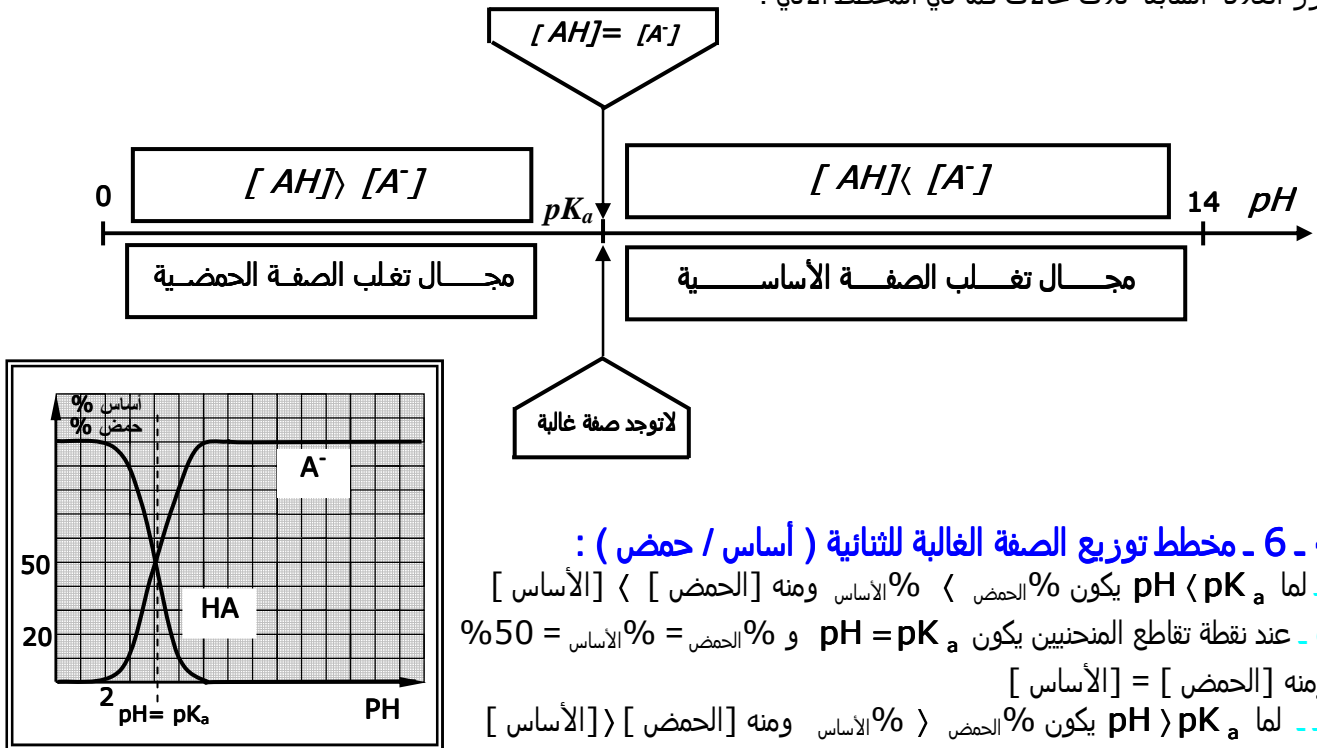


4 - 4 - العلاقة بين الـ pH و الـ pKa :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} \Leftrightarrow pH = pK_a + \log \frac{[\text{الأساس}]_f}{[\text{الحمض}]_f}$$

4 - 5 - مجالات تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية للثنائية (أساس / حمض) :

تبرز العلاقة السابقة ثلاث حالات كما في المخطط الاتي :



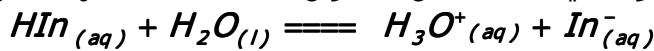
4 - 6 - مخطط توزيع الصفة الغالبة للثنائية (أساس / حمض) :

- أ - لما $pH < pK_a$ يكون % الحمض < % الأساس ومنه [الحمض] < [الأساس]
- ب - عند نقطة تقاطع المنحنيين يكون $pH = pK_a$ و % الحمض = % الأساس = 50%
- ومنه [الحمض] = [الأساس]
- ج - لما $pH > pK_a$ يكون % الحمض > % الأساس ومنه [الحمض] > [الأساس]

4 - 7 - تطبيق على الكواشف الملونة :

أ - تعريف الكاشف الملون : هو ثنائية (أساس ضعيف / حمض ضعيف) و يرمز له بالثنائية (HIn / In^-) حيث لون الحمض HIn يختلف عن لون الأساس In^- .

* عند وضع كاشف ملون في محلول مائي فإنه يتفاعل مع الماء وفق معادلة التفاعل حمض - أساس الاتية :



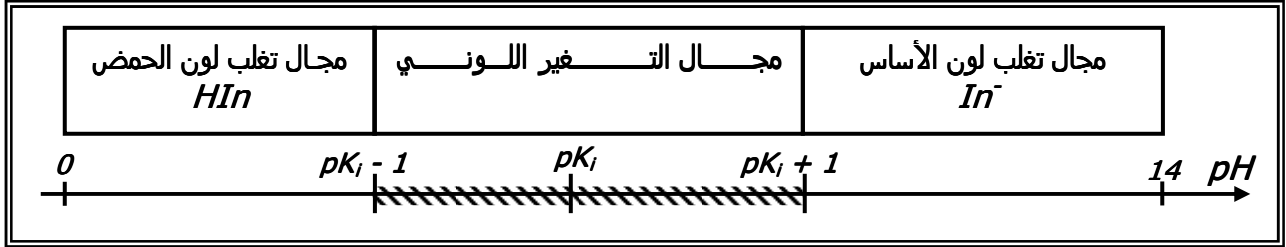
$$K_i = \frac{[H_3O^+]_f [In^-]_f}{[HIn]_f}$$

* ثابت الحموضة K_i للثنائية (HIn / In^-) :

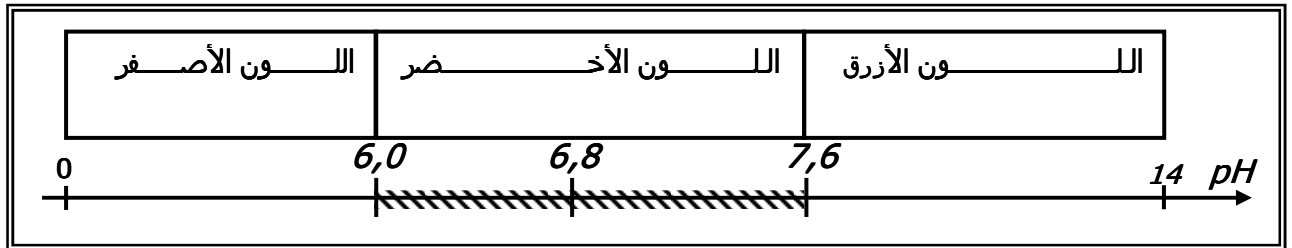
$$K_i = 10^{-pK_i} \Rightarrow pK_i = -\log K_i \quad : \text{ الـ } pK_i \text{ للثنائية (} HIn / In^- \text{)} *$$

$$pH = pK_i + \log \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f} \quad : \text{ العلاقة بين الـ } pH \text{ و الـ } pK_i *$$

* pK_i و K_i ثابتان يتعلقان بدرجة الحرارة.
ب - مجالات التغيير اللوني : * العلاقة بين الـ pH و الـ pK_i تبرز ثلاث حالات كما في المخطط :



يدعى المجال $pK_i - 1 \leq pH \leq pK_i + 1$ بمجال التغيير اللوني (*Zone de Virage*) .
مثال : مجال التغيير اللوني للأزرق البروموثيمول (*B B T*) كما هو مبين في المخطط :



ملاحظة : ان مجال التغيير اللوني للكواشف قليلا ما يوافق العلاقة $pK_i - 1 \leq pH \leq pK_i + 1$ و السبب يعود الى الحساسية المتغيرة للعين من لون الى اخر .

4 - 8 - المعايرة الـ pH مترية :

مثال : معايرة محلول حمض الايثانويك بواسطة محلول الصودا :

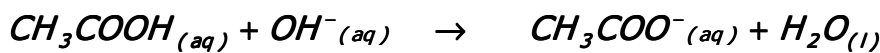
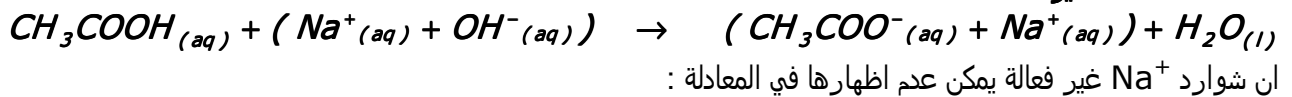
1 - البروتوكول التجريبي :

أ - الأدوات و المواد و الأجهزة : * كأس بيشر * سحاحة * حامل * ماصة * محلول حمض الايثانويك * محلول ماءات الصوديوم * مخلاط مغناطيسي * مقياس الـ pH .

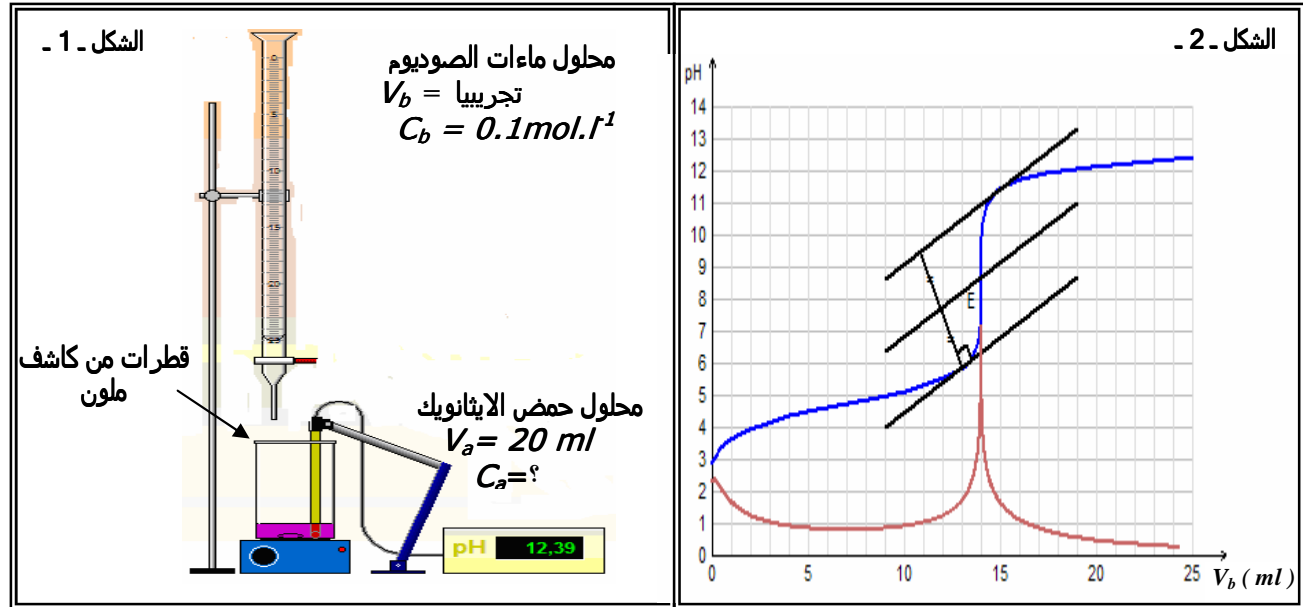
ب - طريقة العمل : كما هو مبين في الشكل - 1 - :
 * نقيس الـ pH عند كل اضافة فنحصل على الجدول الاتي :

V_b ml	0.0	2.0	5.0	9.0	13.0	13.5	14.0	14.5	15.5	18.0	22.0	25.0
pH	2.96	3.98	4.5	5.01	5.86	6.18	8.66	11.16	11.63	12.02	12.28	13.39

نرسم البيان (V_b) $pH = f$ فنحصل على البيان كما هو مبين في الشكل - 2 - :
 * معادلة تفاعل المعايرة :



$$n_o(CH_3COOH) = n_o(OH^-) \Leftrightarrow C_a V_a = C_b V_{b(E)} \quad : \text{ عند التكافؤ} *$$



2 - تعيين نقطة التكافؤ :

أ - طريقة المماسات المتوازية : تكون نقطة التكافؤ هي نقطة انعطاف البيان .

من الشكل نجد احداثيي نقطة التكافؤ ($V_b(E) = 14 \text{ ml}$, $pH = 8,6$) .

ب - الطريقة اللونية : نستعمل كاشف ملون مناسب (يكون مجال تغيره اللوني يحتوي على قيمة pH نقطة التكافؤ) الكاشف المناسب لهذه المعايرة هو الفينول فتالين ($10 \geq pH \geq 8,2$) .

ج - باستعمال الاعلام الالي : نرسم البيان مشتق ال pH بدلالة الحجم $\frac{d(pH)}{dV_b} = g(V_b)$ فنكون فاصلة نقطة التكافؤ $V_b(E)$

هي فاصلة النهاية العظمى للمنحني .

* تعيين التركيز المولي للحمض : * عند التكافؤ

$$C_a V_a = C_b V_{b(E)} \Rightarrow C_a = \frac{C_b \cdot V_{b(E)}}{V_a} \Rightarrow C_a = \frac{0.1 \times 14}{20} \Rightarrow C_a = 0.07 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

3 - نقطة نصف التكافؤ :

* هي نقطة يستهلك فيها نصف عدد مولات الحمض CH_3COOH فينشأ نفس العدد من مولات الأساس المرافق CH_3COO^- و نكتب :

$$n_{CH_3COOH} = n_{CH_3COO^-} \Rightarrow [CH_3COOH] = [CH_3COO^-] \quad \text{عند نقطة نصف التكافؤ}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} \Leftrightarrow pH = pK_a + \log 1 \Rightarrow$$

$$pH = pK_a (CH_3COOH / CH_3COO^-)$$

* تعريف آخر لنقطة نصف التكافؤ : هي نقطة يكون فيها حجم الصودا المضاف يساوي نصف حجمه عند التكافؤ و نكتب :

$$V_b \left(\frac{1}{2} E \right) = \frac{V_b(E)}{2}$$

* من البيان احداثيي نقطة نصف التكافؤ هي :

$$\left\{ V_b \left(\frac{1}{2} E \right) = 7 \text{ ml} , pH = 4,7 \right\} , \left\{ V_b \left(\frac{1}{2} E \right) = \frac{V_b(E)}{2} , pH = pK_a \right\}$$

ملاحظة : نقطة تقاطع المنحنيين لمخطط توزيع الصفة الغالبة للتثانية (أساس / حمض) تمثل نقطة نصف التكافؤ .