

التحولات الكيميائية التي تحدث في المنحنيين

Transformations chimiques s'effectuant dans les deux sens

1- التفاعلات حمض- قاعدة :

1-1- المزدوجات قاعدة / حمض :

- ⊞ نسمي **حمضا** ، حسب برونشتد ، كل نوع كيميائي قادر على فقدان بروتون H^+ خلال تحول كيميائي .
- ⊞ نسمي **قاعدة** ، حسب برونشتد ، كل نوع كيميائي قادر على اكتساب بروتون H^+ خلال تحول كيميائي .
- ⊞ **المزدوجة قاعدة / حمض** هي عبارة عن زوج مكون من حمض (HA أو B^+) وقاعدة (A^- أو B) **مترافقين** . وتعرف بنصف المعادلة حمض - قاعدة :

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \quad \text{أو} \quad BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$$
- ⊞ نسمي **أمفوليت** كل نوع كيميائي يلعب دور حمض في مزدوجة و دور قاعدة في مزدوجة أخرى ، وذلك حسب الظروف التجريبية .

مثال :

- ⊞ يتصرف الماء $H_2O(l)$ كحمض في المزدوجة $H_2O(l)/HO^-(aq)$ و كقاعدة في المزدوجة $H_3O^+(aq)/H_2O(l)$.
- ⊞ يتصرف أيون الهيدروجينوكربونات $HCO_3^-(aq)$ كحمض في المزدوجة $HCO_3^-(aq)/CO_3^{2-}(aq)$ و كقاعدة في المزدوجة $CO_2, H_2O(aq)/HCO_3^-(aq)$.

1-2- التحول حمض - قاعدة :

- ⊞ التحول حمض - قاعدة تفاعل يتم خلاله تبادل بروتونات H^+ بين الحمض HA_1 من المزدوجة HA_1/A_1^- والقاعدة A_2^- من المزدوجة HA_2/A_2^- ، حسب المعادلة التالية :

$$HA_1 + A_2^- \rightarrow A_1^- + HA_2$$

مثال :

- ❖ المزدوجتان المتدخلتان في التفاعل هما : $H_3O^+(aq)/H_2O(l)$ و $NH_4^+(aq)/NH_3(aq)$
 معادلة التفاعل هي : $H_3O^+(aq) + NH_3(aq) \rightarrow H_2O(l) + NH_4^+(aq)$
- ❖ المزدوجتان المتدخلتان في التفاعل هما : $H_2O(l)/HO^-(aq)$ و $HCO_3^-(aq)/CO_3^{2-}(aq)$
 معادلة التفاعل هي : $HCO_3^-(aq) + HO^-(aq) \rightarrow CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l)$

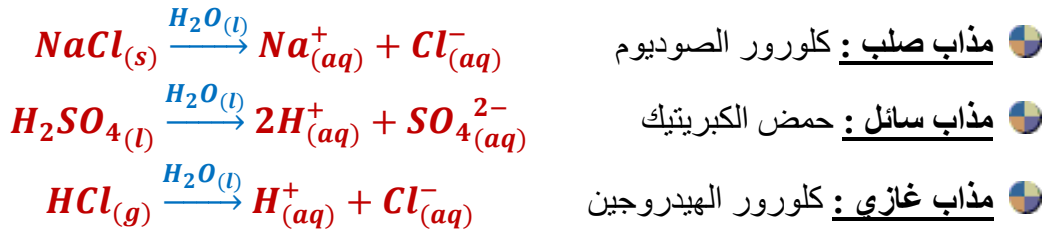
2- تعريف وقياس pH محلول مائي :

1-2- تعاريف :

1-1-2- المحلول المائي :

- **المحلول المائي** خليط سائل متجانس ، ناتج عن إذابة نوعي كيميائي أو أكثر في الماء .
- يسمى الماء الذي يوجد بوفرة **المذيب** والنوع الذي تمت إذابته **المذاب** .

مثال :



ملحوظة :

⊕ المحلول الإلكتروليتي هو محلول موصل لتيار كهربائي لأنه يحتوي على الأيونات .
 ⊕ في محلول مائي يمكن تعويض H^+ بـ HO_3^+ .

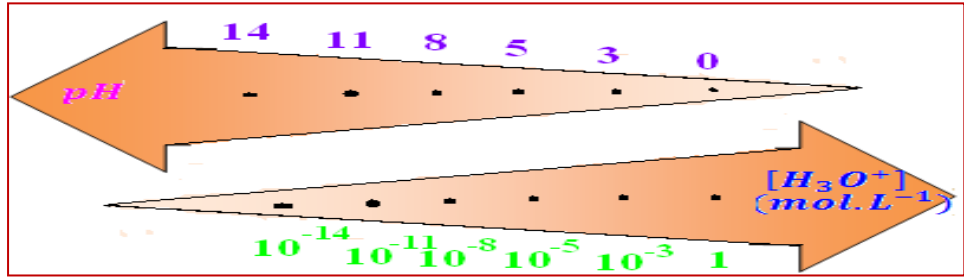
2-1-2- pH محلول مائي :



سورن سورنسن
(1868-1939)

بالنسبة للمحاليل المائية ذات التراكيز الضعيفة $[H_3O^+] \leq 5 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ يعرف
 pH المحلول المائي بالعلاقة : $pH = -\log[H_3O^+]$
 حيث يمثل $[H_3O^+]$ العدد الذي يقيس تركيز أيونات الأوكسونيوم $[H_3O^+]$ في المحلول
 معبر عنه بالوحدة $mol \cdot L^{-1}$.
 ويمكن معرفة تركيز $[H_3O^+]$ انطلاقا من العلاقة : $[H_3O^+] = 10^{-pH} mol \cdot L^{-1}$.

$\log 10 = 1$
 $\log 1 = 0$
 $\log xy = \log x + \log y$
 $\log \frac{x}{y} = \log x - \log y$
 $\log 10^a = a$
 $\log y = x \Rightarrow y = 10^x$



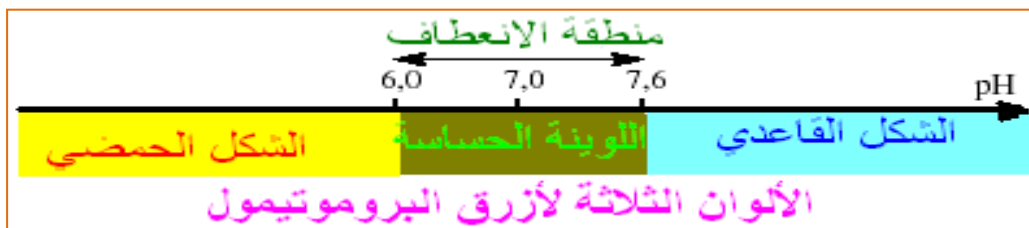
2-2-2- قياس pH 2-2-2- محلول مائي :

إن قياس pH محلول مائي مفيد جدا ، فهو
 يمكن من تحديد تركيز أيونات الأوكسونيوم
 $[H_3O^+]$ ، وكذلك الحالة النهائية لتفاعل
 كيميائي .

1-2-2- بواسطة الكواشف الملونة :

يتغير لون بعض الكواشف الملونة (مواد عضوية) بوضوح عند تغير pH المحلول الذي توجد فيه من وحدة إلى وحدتين تقريبا .

لون الشكل الحمضي	منطقة الانعطاف	لون الشكل القاعدي	مثال :
أصفر	6,0 - 7,6	أزرق	أزرق البروموتيمول (BBT)
أحمر	3,1 - 4,4	أصفر	الهيلينتين
عديم اللون	8,2 - 10,0	أحمر بنفسجي	فينولفتالين





2-2-2- بواسطة ورق pH :

لقياس pH محلول نسكب قطرة منه على قطعة من ورق pH (ورق مشبع بالكواشف الملونة) فيأخذ الورق لونا نقارنه مع سلم اللونية المرافق لعلبة ورق pH ، وبالمقارنة يمكن تحديد قيمة تقريبية لـ pH بفارق وحدة . يمكن ورق الـ pH من الحصول على رتبة قدر pH محلول مائي .

2-2-3 بواسطة pH - متر :



يتكون جهاز pH - متر من مجس للقياس مرتبط بفولطمتر إلكتروني مدرج "بوحددة" pH . يتكون مجس القياس من إلكترودين مركبين : إلكترود زجاجي وإلكترود مرجعي ذات جهد ثابت .

لاستعمال جهاز pH - متر نتبع الخطوات التالية :

✍ يجب قبل إنجاز أي قياس ، غسل الإلكترودين بماء مقطر .

✍ يجب تعبير جهاز pH - متر بواسطة محلولين عياريين لهما pH معروف (الأول ذو $pH = 7$ والثاني

ذو $pH = 4$ إذا كان المحلول المدروس حمضيا، أو ذو $pH = 9$ إذا كان المحلول المدروس قاعديا) .

✍ نخرج المجس من المحلول العيار وننظفه بالماء المقطر ثم ندخله في المحلول المدروس .

✍ نقرأ قيمة pH مباشرة على الجهاز بعد استقرارها .

✍ بعد الانتهاء من القياسات ، يجب غسل الإلكترودين بالماء المقطر ووضعها في غمدها الوقائي الذي

يحتوي على المحلول نفسه الموجود داخل الإلكتروود .

تقيس جل مقاييس pH قيمة pH بارتياح مطلق $\Delta pH = 0,05$ وحدة .

مثال : نعتبر محلولاً مائياً ، حيث يشير الـ pH - متر إلى القيمة 4,30 .

أ- ما هو تأطير تركيز الأيونات $[H_3O^+]$ ؟

لدينا $pH_{mes} = 4,30$ و نعلم أن الارتياح المطلق لجهاز pH - متر هو $\Delta pH = 0,05$

إذن $pH_{réel} = pH_{mes} \pm \Delta pH = 4,30 \pm 0,05$ أي $4,25 \leq pH_{réel} \leq 4,35$

لدينا $[H_3O^+]_{mes} = 10^{-pH_{mes}} mol.L^{-1} = 5,012.10^{-5} mol.L^{-1}$

إذن $10^{-4,35} mol.L^{-1} \leq [H_3O^+]_{réel} \leq 10^{-4,25} mol.L^{-1}$

أي $4,467.10^{-5} mol.L^{-1} \leq [H_3O^+]_{réel} \leq 5,623.10^{-5} mol.L^{-1}$

إذن الارتياح المطلق $[H_3O^+] = \frac{5,623.10^{-5} - 4,467.10^{-5}}{2} = 0,6.10^{-5} mol.L^{-1}$

وبالتالي $[H_3O^+]_{réel} = [H_3O^+]_{mes} \pm \Delta[H_3O^+] = (5,0 \pm 0,6).10^{-5} mol.L^{-1}$

ب- ماهي دقة تحديد تركيز الأيونات $[H_3O^+]$ ؟

الارتياح النسبي (دقة القياس) هو $\frac{\Delta[H_3O^+]}{[H_3O^+]_{mes}} = \frac{0,6.10^{-5}}{5,0.10^{-5}} = 0,12 = 12\%$

عند قياس pH محلول مائي بارتياح من رتبة 0,05 وحدة ، يكون تحديد قيمة تركيز الأيونات H_3O^+ الموافقة بارتياح نسبي من رتبة 10% . لذلك يجب أن لا يتجاوز عدد الأرقام الدالة المعبرة عن تركيز مستنتج من قياس pH ، رقمين دالين .

3- التحولات الكلية و غير الكلية :

1-3- إبراز تحول كلي :

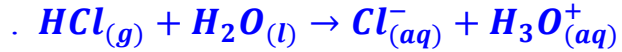
1-1-3- نشاط :



نصب في كأس حجما $V = 100 \text{ mL}$ من محلول حمض الكلوريدريك تركيزه $C = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ثم نغمر فيه إلكترود الـ pH وننتظر حتى تستقر قيمة الـ pH .

نعطي : $H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(l)}$ و $HCl_{(g)}/Cl^-_{(aq)}$.

أ- اكتب معادلة التفاعل حمض - قاعدة الحاصل بين حمض الكلوريدريك و الماء .



ب- احسب كمية المادة البدئية لحمض الكلوريدريك .

$$n_i(HCl) = C \cdot V = 3,5 \cdot 10^{-2} \times 0,1 = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

ج- أنشئ الجدول الوصفي .

$HCl_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Cl^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$				معادلة التفاعل	
كميات المادة بالمول				التقدم	حالة المجموعة
$n_i(HCl) = C \cdot V$	بوفرة	0	0	0	الحالة البدئية
$C \cdot V - x$	بوفرة	x	x	x(t)	خلال التحول
$C \cdot V - x_f$	بوفرة	x_f	x_f	x_f	الحالة النهائية

د- حدد قيمة pH المحلول ، و استنتج قيمة التقدم النهائي x_f .

جهاز pH - متر يشير إلى القيمة 1,45 إذن $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-1,45} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

من خلال الجدول الوصفي لدينا $[H_3O^+] = \frac{n_f(H_3O^+)}{V} = \frac{x_f}{V}$

$$x_f = [H_3O^+] \cdot V = 3,5 \cdot 10^{-2} \times 0,1 = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

ه- حدد قيمة التقدم الأقصى x_{max} وقارنه مع x_f واستنتج .

لدينا غاز كلورور الهيدروجين متفاعل محد ، إذن $x_{max} = n_i(HCl) = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

نلاحظ أن $x_{max} = x_f$ ، فنستنتج أن غاز كلورور الهيدروجين يختفي كلياً ونقول إن التحول كلي .

2-1-3- تعريف :

التحول الكلي : تحول يتوقف تطوره باختفاء كلي لأحد المتفاعلات على الأقل في المجموعة الكيميائية .

بالنسبة لتحول كلي تكون قيمة التقدم النهائي x_f مساوية لقيمة التقدم الأقصى x_{max} أي $x_{max} = x_f$.

2-3- إبراز تحول كيميائي غير كلي أو محدود :

1-2-3- نشاط :

نصب في كأس حجما $V_0 = 500 \text{ mL}$ من

الماء المقطر ونضيف إليه $V = 1 \text{ mL}$ من

حمض الإيثانويك .

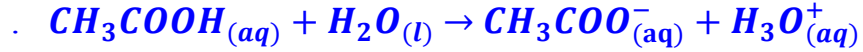
بعد تجانس المحلول المحصل ، نغمر فيه إلكترود

الـ pH - متر وننتظر إلى أن تستقر قيمة الـ pH .



نعطي : $H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(l)}$ و $CH_3COOH_{(aq)}/CH_3COO^-_{(aq)}$

أ- اكتب معادلة التفاعل حمض - قاعدة الذي يحدث بين حمض الإيثانويك و الماء .



ب- حدد انطلاقا من المعطيات المدونة على لصيقة قنينة حمض الإيثانويك ، كمية المادة البدئية لحمض الإيثانويك .

$$n_i(CH_3COOH) = \frac{m}{M} = \frac{\rho.V}{M} = \frac{d.V.\rho_e}{M} . p = \frac{1,05 \times 10^3 \times 10^{-3}}{60} \times 0,995 = 1,75 \cdot 10^{-2} mol$$

ج- أنشئ جدول الوصفي لتقدم التفاعل .

$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$				معادلة التفاعل	
كميات المادة بالمول				التقدم	حالة المجموعة
n_0	بوفرة	0	0	0	الحالة البدئية
$n_0 - x$	بوفرة	x	x	x(t)	خلال التحول
$n_0 - x_f$	بوفرة	x_f	x_f	x_f	الحالة النهائية

د- حدد قيمة pH المحلول ، و استنتج قيمة التقدم النهائي x_f .

جهاز pH - متر يشير إلى القيمة 3,10 إذن $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,10} = 7,9 \cdot 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$

$$[H_3O^+] = \frac{n_f(H_3O^+)}{V} = \frac{x_f}{V}$$

$$x_f = [H_3O^+] \cdot V = 7,9 \cdot 10^{-4} \times 0,5 \approx 4 \cdot 10^{-4} mol$$

ه- حدد قيمة التقدم الأقصى x_{max} وقارنه مع x_f واستنتج .

لدينا غاز حمض الإيثانويك متفاعل محد ، إذن $x_{max} = n_i(CH_3COOH) = 1,75 \cdot 10^{-2} mol$ نلاحظ أن $x_f < x_{max}$ ، فنستنتج أن حمض الإيثانويك لا يختفي كليا ونقول إن التحول محدود .

2-2-3- تعريف :

التحول غير الكلي أو المحدود : تحول يتوقف تطوره دون اختفاء كلي لأي متفاعل من المجموعة الكيميائية

بالنسبة لتفاعل محدود تكون قيمة التقدم النهائي x_f أصغر من قيمة التقدم الأقصى x_{max} : $x_f < x_{max}$

3-3- نسبة التقدم النهائي لتفاعل كيميائي :

نسبة التقدم النهائي τ لتفاعل كيميائي هي خارج قسمة التقدم النهائي x_f على التقدم الأقصى x_{max}

لهذا التفاعل : $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$ حيث τ مقدار بدون وحدة وهو محصور بين 0 و 1 ويمكن التعبير عنه بنسبة مئوية .

4-3- منحيا تطور تحول كيميائي :

1-4-3- نشاط :

نحضر محلولاً مائياً (S) لحمض الإيثانويك تركيزه المولي $C = 1,0 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$

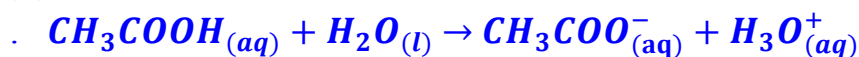
نقيس pH المحلول (S) فنجد : $pH = 3,40$.

نصب في كأسين A و B نفس الحجم $V_0 = 20 mL$ من المحلول (S) .

نضيف إلى الكأس A بعض قطرات حمض الإيثانويك الخالص CH_3COOH ، فنلاحظ أن الـ pH يأخذ القيمة $pH_A = 2,60$.

نضيف إلى الكأس B بلورات إيثانوات الصوديوم CH_3COONa ، فنلاحظ أن الـ pH يأخذ القيمة $pH_B = 5,10$.

أ- اكتب معادلة التفاعل حمض - قاعدة الذي يحدث خلال تحضير المحلول (S) .



ب- حدد منحنى تطور المجموعة الكيميائية الموجودة في الكأس A .

بإضافة بضع قطرات من حمض الإيثانويك الخالص إلى المحلول ، نلاحظ تناقص الـ pH وبالتالي تزايد $[H_3O^+]$ ، وبما أن حجم المحلول لم يتغير تقريبا ، فإن تزايد $[H_3O^+]$ ناتج عن تزايد كمية مادة الأيونات H_3O^+ التي تكونت خلال التحول الكيميائي .

لقد تطورت المجموعة في منحنى تكون الأيونات H_3O^+ ، أي في المنحنى المباشر لمعادلة التفاعل .



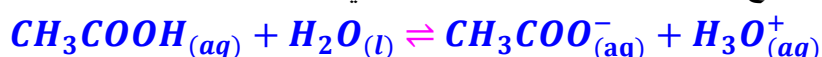
ج- حدد منحنى تطور المجموعة الكيميائية الموجودة في الكأس B .

بإضافة بلورات إيثانوات الصوديوم ، نلاحظ تزايد الـ pH المحلول ، وبالتالي تناقص $[H_3O^+]$ ، وبما أن حجم المحلول لم يتغير تقريبا ، فإن تناقص $[H_3O^+]$ ناتج عن تناقص كمية مادة الأيونات H_3O^+ . لقد تطورت المجموعة في منحنى اختفاء الأيونات H_3O^+ ، أي في المنحنى غير المباشر لمعادلة التفاعل .



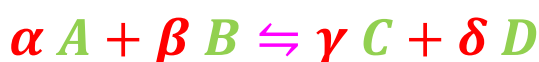
د- قارن منحيي التطور .

إن ، يمكن للتفاعل الحاصل أن يحدث في المنحيين فهو تفاعل محدود ، ولهذا السبب نمذجه بالكتابة الرمزية مع استعمال الإشارة \rightleftharpoons وذلك كالتالي :



2-4-3- خلاصة :

يحدث خلال كل تحول كيميائي غير كلي ، تفاعل في المنحيين (المنحنى المباشر وغير المباشر لمعادلة التفاعل) . نعبر عنه بالمعادلة الكيميائية التالية :



4-3- حالة توازن مجموعة كيميائية :

عند الحالة النهائية لتحول غير كلي (محدود) ، تتوقف المجموعة الكيميائية عن التطور وتتميز بوجود جميع المتفاعلات و النواتج بنسب ثابتة ، وبدعم تغير كمية مادتها على المستوى الماكروسكوبي مع مرور الزمن ، تسمى هذه الحالة : **حالة التوازن الديناميكي** .

4- التفسير الميكروسكوبي لحالة التوازن الديناميكي : (خاص بـ ع / ف / ر ع)

نعتبر المجموعة الكيميائية التالية : $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$

عندما نقول حدث تفاعل بين المتفاعلين A و B ، فهذا يعني أنه بعد تصادمهما الفعال يتكون نوعان كيميائيان C و D جديداً ، أي أن روابط كيميائية تكسرت للمرور من $(A + B)$ إلى $(C + D)$.
إن التصادمات الفعالة هي التي تؤدي إلى تكسير الروابط ، أي إلى التفاعلات الكيميائية ، في حين توجد تصادمات مرنة (غير فعالة) لا تغير الروابط ، فكلما كانت تراكيز الأنواع الكيميائية كبيرة ، كان احتمال الالتقاء و التصادمات الفعالة كبيراً ، وبالتالي تكون سرعة التفاعل أكبر .

⊕ إذا كانت المجموعة في الحالة البدئية تضم فقط النوعين A و B ، فإن التفاعل يحدث في المنحى المباشر (1) بسرعة v_1 .



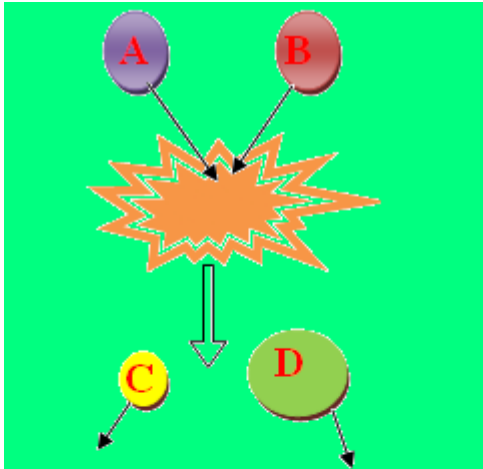
⊕ ينتج عن تزايد تقدم التفاعل ، خلال الزمن :

■ تناقص كميتي النوعين A و B ، وبالتالي تناقص عدد التصادمات الفعالة بينهما ، مما يؤدي إلى تناقص السرعة v_1 .

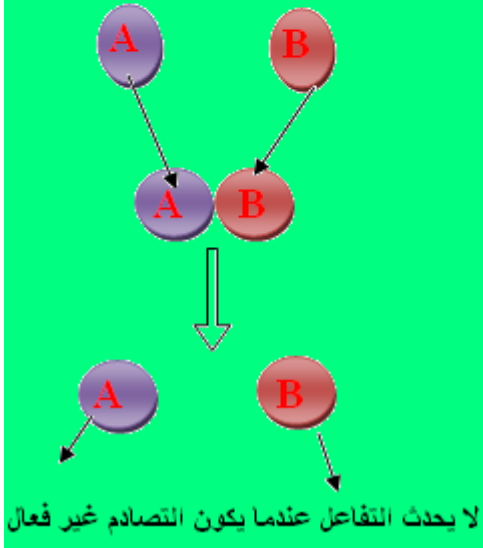
■ تزايد كميتي النوعين C و D ، وبالتالي تزايد عدد التصادمات الفعالة بينهما ، مما يؤدي إلى تزايد السرعة v_2 للتفاعل في المنحى غير المباشر (2) .



■ عند تساوي السرعتين v_1 و v_2 ، فإن كمية المتفاعل A التي يستهلكها التفاعل المباشر (1) تساوي كميتة المتكونة خلال التفاعل في المنحى غير المباشر (2) . إذن تبقى التراكيز المولية للمجموعة ثابتة خلال الزمن . لكن ، على مستوى السلم الماكروسكوبي ، يظهر و كأن المجموعة لا تتطور ، لأن درجة الحرارة و الضغط و الـ pH لا تتغير .



يؤدي التصادم الفعال إلى حدوث التفاعل



لا يحدث التفاعل عندما يكون التصادم غير فعال

في حالة توازن مجموعة كيميائية ، تطورها نموذج بالمعادلة : $A + B \xrightleftharpoons[(1)]{(2)} C + D$

يكون في كل لحظة عدد الدقائق المختفية بالتفاعل في المنحى المباشر (1) مساوياً لعدد الدقائق المتكونة بالتفاعل في المنحى غير المباشر (2) .