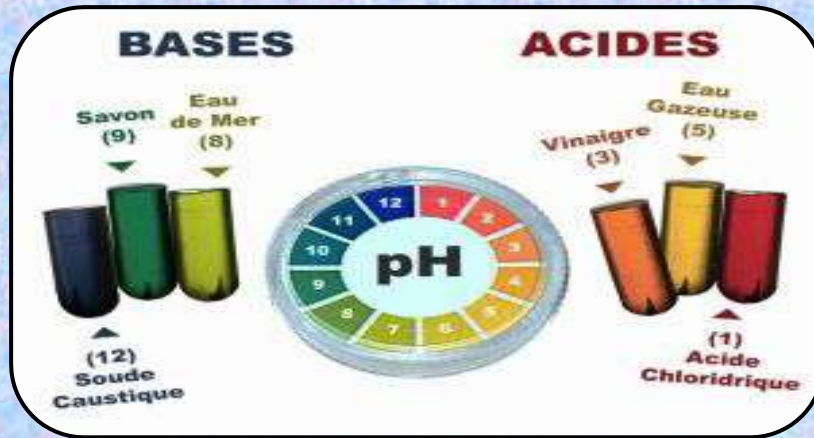


التحولات غير الكلية لمجموعة كيميائية حالة التوازن



1 (التفاعلات حمض - قاعدة في محلول مائي :

تذكير : المحلول المائي خليط متجانس نحصل عليه بإذابة نوع كيميائي أو عدة أنواع (كيفما كانت حالتها الفيزيائية) في الماء. الماء ، وفير ، يمثل المذيب و الأنواع المذخلة تمثل الأجسام المذابة .

1 - 1 تعريف الحمض و القاعدة حسب برونشند :

- . الحمض نوع كيميائي قادر على منح أيون الهيدروجين H^+ (بروتون) .
- . القاعدة نوع كيميائي قادر على كسب أيون الهيدروجين H^+ .

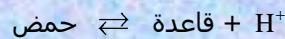
أمثلة :

\Leftarrow حمض البوتانويك $CH_3(CH_2)COOH$ ، أيون الأمونيوم NH_4^+ أو أيون الألكسونيوم H_3O^+ أنواع كيميائية حمضية .

\Leftarrow أيون الإيتانوات CH_3COO^- ، الأمونياك NH_3 أو أيون الهيدروكسيد HO^- أنواع كيميائية قاعدية .

المزدوجة حمض - قاعدة مجموعة متكونة من حمض و قاعدته المرافقة ،

حيث يتحول أحدهما إلى الآخر بانتقال لبروتون H^+ . حسب نصف المعادلة البروتونية :



بعض الأمثلة :

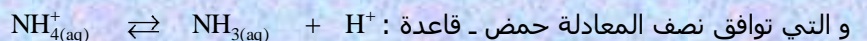
\Leftarrow المزدوجة أيون الإيتانوات / حمض الإيتانويك و التي نرسم لها ب

$CH_3COOH(aq)/CH_3COO^-(aq)$ و التي توافق نصف المعادلة حمض - قاعدة :



المزدوجة الأمونياك / أيون الأمونيوم و التي نرسم لها ب

$NH_4^+(aq)/NH_3(aq)$ و التي توافق نصف المعادلة حمض - قاعدة :

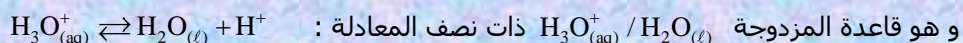


نقول بأن نوعا كيميائيا أمفوليتا عندما يمكن أن يلعب دور حمض أو قاعدة حسب النوع المتفاعل معه . الماء أمفوليت :

حيث هو حمض المزدوجة $H_2O_{(l)}/HO^-(aq)$ ذات نصف المعادلة :



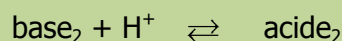
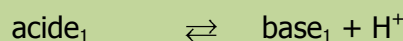
و هو قاعدة المزدوجة $H_3O^+(aq)/H_2O_{(l)}$ ذات نصف المعادلة :

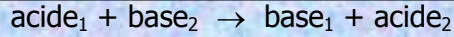


1 - 2 (التفاعل حمض - قاعدة :

تفاعل حمض - قاعدة انتقال لأيونات الهيدروجين من الحمض 1 للمزدوجة قاعدة 1 /حمض 1 إلى قاعدة 2 لمزدوجة قاعدة 2 /حمض 2 .

بجمع أنصاف المعادلات البروتونية للمزدوجتين المتدخلتين في التفاعل ، مكتوبة في المنحنى الصحيح ، نحصل على معادلة تفاعل حمض - قاعدة .





تطبيق : عندما نضع سيانر البوتاسيوم $\text{KCN}_{(s)}$ (سم مشهور) في كأس خمر (يحتوي على حمض الإيتانويك) ، نشم رائحة اللجوز الناتجة عن تكون مركب متطاير هو حمض السيانديك $\text{HCN}_{(aq)}$. اشرح

2 (تعريف و قياس pH

الخواص الحمضية و القاعدية لمحلول تتعلق بتركيز أيونات الأوكسونيوم H_3O^+ في هذا المحلول : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{V}$ و الذي يمكن أن يتغير في المجال : $10^{-14} \text{ mol.l}^{-1} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$. استعمال هذه القيم الصغيرة يطرح عدة صعوبات ، لذلك اقترح الكيميائي الدنماركي سورنسن S.Soerensen عام 1909 إدراج الدالة اللوغاريتمية ذات الأساس 10 (Log) على تركيز أيونات H_3O^+ .

2 - 1 (تعريف :

بالنسبة للمحاليل المائية المخففة ذات التركيز $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$. فإن pH المحلول يعرف بالعلاقة :

$$\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+] \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol.l}^{-1}$$

* ملحوظات :

- تبين العلاقة السابقة أن $[\text{H}_3\text{O}^+]$ و pH يتغيران بشكل عكسي :
- كلما تزايد $[\text{H}_3\text{O}^+]$ في المحلول كلما تناقص pH المحلول ، و العكس صحيح .
- من بين محلولين مائيين ، المحلول ذي pH الأصغر هو الذي يكون تركيزه بأيونات H_3O^+ أكبر ، و العكس صحيح .

*** مثال :** نعتبر محلولين حمضيين لهما التركيز المولي من أيونات H_3O^+ على التوالي :

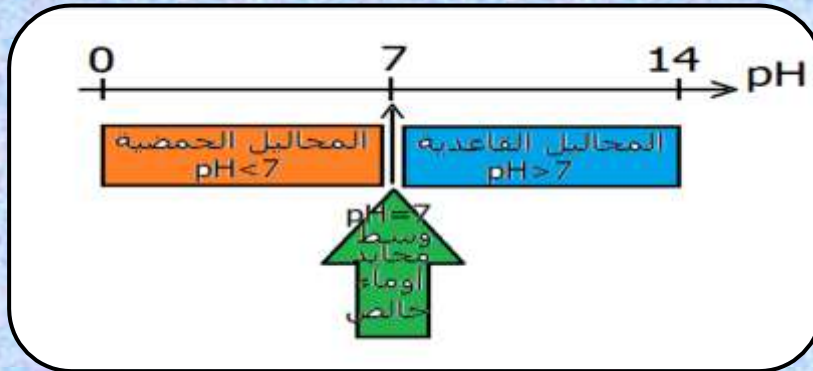
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{و} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

المحلول الأول يوافقه $\text{pH} = 2$ و المحلول الثاني يوافقه $\text{pH} = 3$

إذن : $[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ أكبر} \Leftrightarrow \text{pH} \text{ أصغر}$ أو $[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ أصغر} \Leftrightarrow \text{pH} \text{ أكبر}$

* ملحوظة :

عند درجة الحرارة 25°C ، المحاليل المحايدة لها $\text{pH} = 7$ ، المحاليل الحمضية لها $\text{pH} < 7$ ، المحاليل القاعدية لها $\text{pH} > 7$



2 - 2 (قياس pH

هناك طريقتين لقياس و معرفة قيمة pH محلول مائي :

- استعمال ورق pH وهي طريقة سريعة و أقل دقة (تستعمل إذا كان القياس لا يتطلب دقة عالية) .
- استعمال جهاز pH - متر إذا كان القياس يتطلب دقة جيدة .



جل أجهزة ال pH - متر لها ارتياب مطلق يقدر ب 0,05 وحدة من pH .
 لنأخذ مثالا لتقييم دقة القياس : قياس pH محلول أعطى القيمة 4,8 . ومنه فإن pH المحلول محصور بين 4,75 و 4,85 .
 وبذلك فإن : $10^{-4,85} \leq [H_3O^+] \leq 10^{-4,75}$ أي أن $1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \leq [H_3O^+] \leq 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

إذن دقة القياس هي : $\frac{(1,78-1,41) \cdot 10^{-5}}{10^{-4,8}} \times 100 = 23 \%$

3 (تفكك حمض أو قاعدة في الماء

1-3 (الحمض القوي و الحمض الضعيف :

نعتبر محلولين حمضيين عند نفس درجة الحرارة :

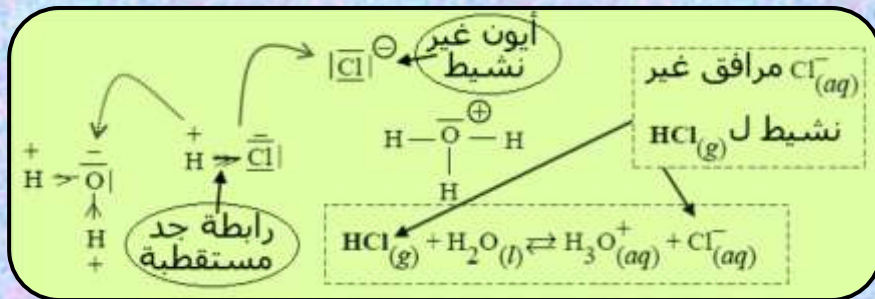
- الأول لحمض الكلوريدريك تركيزه $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ، نقيس pH فنجد $pH_1 = 2$.

- الثاني لحمض الإيثانويك تركيزه $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ، نقيس pH فنجد $pH_2 = 3,4$.

لنقارن بين $[H_3O^+]$ و C بالنسبة لكل محلول :

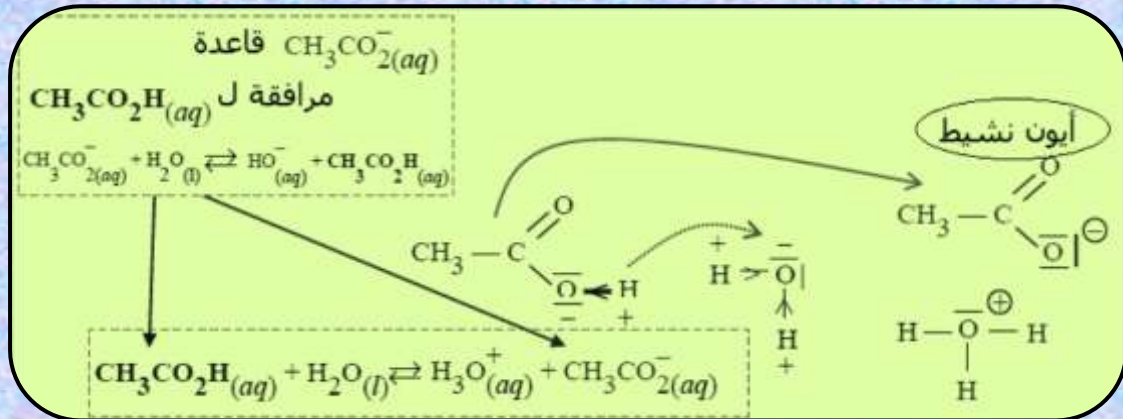
* في المحلول الأول : $[H_3O^+]_1 = 10^{-pH_1} = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ و بالتالي $[H_3O^+]_1 = C_1$

الحمض HCl يتفكك كليا في الماء نقول بأنه حمض قوي ، أي لا يتواجد على شكل جزيئات HCl غير متفككة في محلوله المائي .

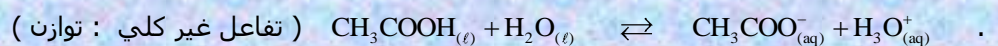
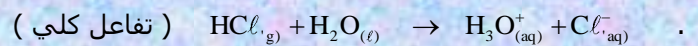


* في المحلول الثاني : $[H_3O^+]_2 = 10^{-pH_2} = 10^{-3,4} = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ و بالتالي $[H_3O^+]_2 < C_2$

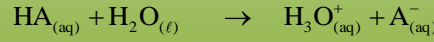
الحمض CH₃COOH يتفكك جزئيا في الماء نقول بأنه حمض ضعيف ، أي محلوله المائي يحتوي على جزيئات CH₃COOH غير متفككة .



معادلتني التفاعلين :



. نقول عن حمض HA أنه قوي إذا كان تفاعله مع الماء يعطي أيونات H_3O^+ بشكل كلي (يتفكك كلياً في الماء).



. نقول عن حمض HA أنه ضعيف إذا كان تفاعله مع الماء يعطي أيونات H_3O^+ بشكل محدود (يتفكك جزئياً في الماء).



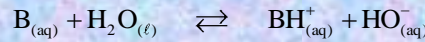
1.3 (القاعدة القوية و القاعدة الضعيفة :

بنفس الطريقة السابقة نستنتج أن:

. القاعدة B قوية إذا كان تفاعلها مع الماء يعطي أيونات HO^- بشكل كلي (يتفكك كلياً في الماء) .



. القاعدة B ضعيفة إذا كان تفاعلها مع الماء يعطي أيونات HO^- بشكل محدود (يتفكك جزئياً في الماء) .

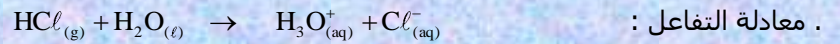


4 (تطور مجموعة كيميائية نحو حالة التوازن :

1 - 4 التقدم النهائي و التقدم الأقصى

أ - نحضر 1l من محلول حمض الكلوريدريك و ذلك بإذابة 240ml من غاز HCl في الماء المقطر . نقيس pH المحلول فنجد

pH = 2,0 عند درجة الحرارة 25°C ، حيث الحجم المولي $V_m = 24l \cdot mol^{-1}$.



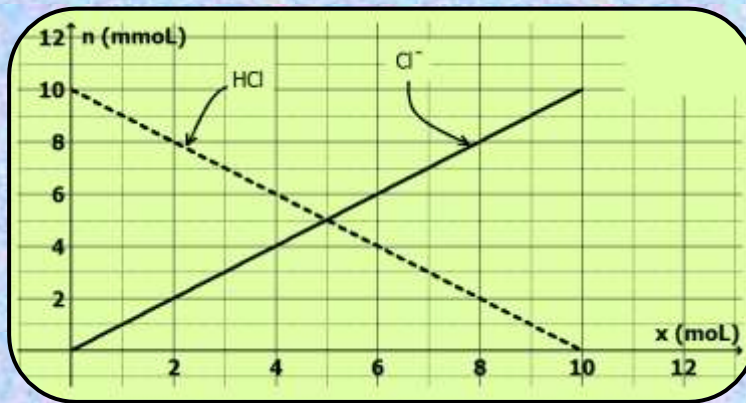
. معادلة التفاعل :

. جدول التقدم :

معادلة التفاعل				معادلة التفاعل	
$HCl_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$				التقدم	حالة المجموعة
كميات المادة				التقدم	حالة المجموعة
$n_0(HCl)$	وافر	0	0	0	الحالة البدئية
$n_0(HCl) - x$	وافر	x	x	x	الحالة الإنتقالية
$n_0(HCl) - x_{max}$	وافر	x_{max}	x_{max}	x_{max}	الحالة النهائية

نحصل على التقدم الأقصى عندما يختفي المتفاعل المحد تماماً : $x_{max} = n_0 = \frac{0,24}{24} = 10^{-2} mol$

. تطور كمية المادة للأنواع الكيميائية :



. تعيين التقدم النهائي x_f :

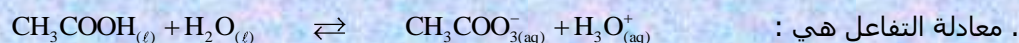
حسب تعريف pH نكتب : $[H_3O^+]_f = 10^{-2} mol \cdot l^{-1}$ \Rightarrow $pH = -\log [H_3O^+]_f = 2$

اعتماداً على الجدول الوصفي : $x_f = \frac{[H_3O^+]_f}{V} = 10^{-2} mol$ \Rightarrow $[H_3O^+]_f = x_f \cdot V$

. حساب النسبة $\frac{x_f}{x_{max}}$:

$$\frac{x_f}{x_{max}} = 100\% \quad \text{أي أن} \quad \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{10^{-2}}{10^{-2}} = 1$$

و منه فإن تفاعل غاز HCl مع الماء تفاعل كلي (تام) .
 ب) - نسكب في حوجلة سعنتها 500ml تحتوي على الماء المقطر حجما 2,86ml من حمض الإيتانويك ، كثافته $d = 1,05$.
 بعد الرج نقيس pH المحلول فنجد $pH = 2,9$.



كمية المادة البدئية n_0 للحمض : $n_0 = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{d \cdot \rho_0 \cdot V}{M}$ حيث $\rho_0 = 1g \cdot ml^{-1}$ الكثلة الحجمية للماء .
 $M = 60g \cdot mol^{-1}$ الكتلة المولية لحمض الإيتانويك .

و منه : $n_0 = \frac{1,05 \times 1 \times 2,86}{60} = 5 \times 10^{-2} mol$

. جدول التقدم :

معادلة التفاعل				معادلة التفاعل	
$CH_3COOH_{(l)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$				التقدم	حالة المجموعة
كميات المادة					
n_0	وافر	0	0	0	الحالة البدئية
$n_0 - x$	وافر	x	x	x	الحالة الإنتقالية
$n_0 - x_{max}$	وافر	x_{max}	x_{max}	x_{max}	الحالة النهائية

نحصل على التقدم الأقصى عندما يختفي المتفاعل المحد كليا : $x_{max} = n_0 = 5 \times 10^{-2} mol$
 . تعيين التقدم النهائي x_f :

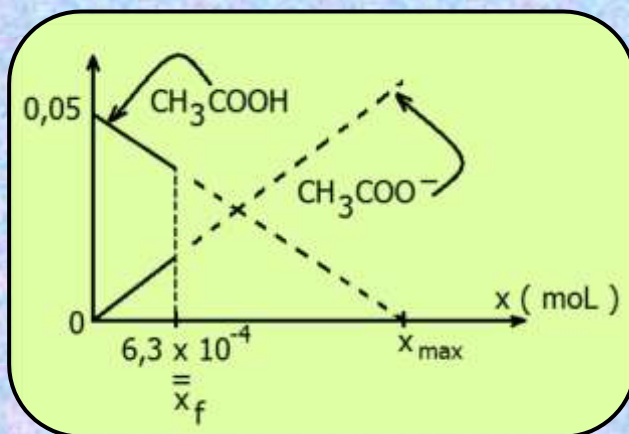
$pH = 2,9 \Rightarrow [H_3O^+]_f = 10^{-pH} = 10^{-2,9} = 1,26 \times 10^{-3} mol \cdot l^{-1}$

$n_f(H_3O^+) = [H_3O^+]_f \cdot V = 1,26 \times 10^{-3} \times 0,5 = 6,3 \times 10^{-4} mol$

. حساب النسبة $\frac{x_f}{x_{max}}$:

لدينا $\frac{x_f}{x_{max}} = 1,26\%$ أي أن $\frac{x_f}{x_{max}} = \frac{6,3 \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-2}} = 1,26 \times 10^{-2}$

و منه فإن المتفاعل المحد CH_3COOH لم يستهلك كليا مما يدل على أن التفاعل غير تام (غير كلي) . أي أنه في الحالة النهائية للمجموعة الكيميائية تتواجد في الوسط التفاعلي كل من المتفاعلات و النواتج معا .
 . تطور كمية المادة للأنواع الكيميائية :



خلاصة :

*التقدم النهائي x_f لتفاعل كيميائي هو التقدم الملاحظ عند توقف تطور المجموعة الكيميائية.
 *يمثل التقدم الأقصى x_{max} لتفاعل كيميائي التقدم الموافق لإستهلاك المتفاعل المحد كليا.

نعرف نسبة التقدم في لحظة t بالعلاقة $\tau = \frac{X}{X_{\max}}$ (τ مقدار بدون وحدة يعبر عنه بنسبة مئوية $0 < \tau < 1$ ، و تتغير هذه النسبة

خلا تطور المجموعة ، وعند بلوغ الحالة النهائية تسمى نسبة التقدم النهائي $\tau_f = \frac{X_f}{X_{\max}}$

يكون التحول كلياً إذا كان $\tau_f = 1$ أي أن : $\tau_f = 100\%$.

يكون التحول غير كلي إذا كان $\tau_f < 1$ أي أن : $\tau_f < 100\%$.

4 - 2 (مفهوم حالة التوازن :

أ) منحنى تطور مجموعة كيميائية مقر تفاعل محدود (غير كلي) :

نسكب في كأسين A و B حجماً $V = 100 \text{ ml}$ من محلول حمض الإيتانويك تركيزه $C = 1 \times 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ ، عند درجة الحرارة 25°C ، نقيس pH المحلول فنجد 2,9 .

- نضيف بحدز في الكأس A بعض القطرات من حمض الإيتانويك الخالص . بعد التحريك نقيس pH المحلول فنجد $\text{pH}_A = 1,8$.

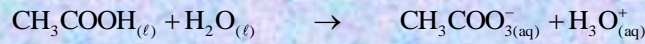
- نضيف في الكأس B الكتلة 0,5g من إيتانوات الصوديوم CH_3COONa . بعد التحريك نقيس pH المحلول فنجد $\text{pH}_B = 5$.

ب) منحنى التطور في الكأس A :

إن إضافة بعض القطرات من حمض الإيتانويك الخالص تؤدي إلى تناقص قيمة pH أي أن $[\text{H}_3\text{O}^+]$ يتزايد ، وبالتالي تتطور

المجموعة في منحنى تكون أيونات H_3O^+ .

تتطور المجموعة الكيميائية في المنحنى المباشر لمعادلة التفاعل الحاصل :



ج) منحنى التطور في الكأس B :

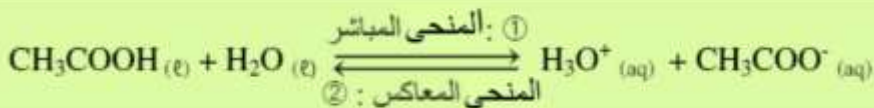
عند إضافة إيتانوات الصوديوم يتزايد pH المحلول و بذلك يتناقص $[\text{H}_3\text{O}^+]$ مما يدل على أن المجموعة الكيميائية تتطور في

منحنى استهلاك أيونات H_3O^+ .

تتطور المجموعة الكيميائية في المنحنى المعاكس لمعادلة التفاعل الحاصل :

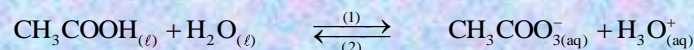


تبين التجارب السابقة أن التفاعل للنموذج للتحول الحاصل يحدث في منحين متعاكسين في نفس الوقت ، فتكون معادلة التفاعل :



تطور المجموعة الكيميائية { أ - pH \Leftrightarrow $[\text{H}_3\text{O}^+]$: تطور المجموعة في المنحنى المباشر ①
ب - pH \Leftrightarrow $[\text{H}_3\text{O}^+]$: تطور المجموعة في المنحنى العكسي ②

عدة تفاعلات كيميائية يمكن أن تحدث (حسب الشروط المفروضة) في المنحنى المباشر أو المنحنى المعاكس ، مثل :



د) حالة التوازن لمجموعة كيميائية :

انطلاقاً من المثال السابق ، ندرس محلول حمض الإيتانويك ذي التركيز المولي $C = 1 \times 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ و $\text{pH} = 2,9$.

في الحالة النهائية لدينا :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9} = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

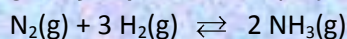
$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = C - [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = 9,87 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

إن الأنواع الكيميائية الأربعة : $H_2O_{(l)}$ (ذي التركيز المولي ثابت $55,5 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$) ، $CH_3COOH_{(l)}$ ، $CH_3COO^-_{(aq)}$ ، $H_3O^+_{(aq)}$ متواجدة في المجموعة الكيميائية في الحالة النهائية بكميات مادة ثابتة ، و بالتالي نقول بأن المجموعة في حالة توازن كيميائي لأنها مقر تحول كيميائي غير كلي .

خلاصة

في تحول كيميائي لمجموعة كيميائية ، إذا كانت المتفاعلات و النواتج متواجدة في الحالة النهائية بكميات ثابتة فإن المجموعة الكيميائية في حالة توازن

المجموعات المتواجدة في حالة توازن كثيرة سواء التحولات المنجزة داخل المختبر أو سواء المنجزة في الصناعة : نذكر مثلا تصنيع الإسترات ، جزيئات ذات رائحة مميزة (سندرسها هذه السنة) ، أو تصنيع الأمونياك :



4 - 3 (التفسير الميكروسكوبي لحالة التوازن :

تحول جزيئتين من المتفاعلات إلى نواتج يحدث خلال تصادم فعال ، لنأخذ مثلا حالة التفاعل ذي المعادلة :



خلال تقدم التفاعل تزداد كمية مادة النواتج ، و بذلك فإن احتمال وقوع تصادمات فعالة بينها يزداد مما يؤدي إلى الحصول على المتفاعلات . و منه فإن التحول مقر تفاعلين متعاكسين .

على المستوى الماكروسكوبي (العياني) يبدو التفاعل عند التوازن (الحالة النهائية) متوقفا ، لأن كمية مادة مكونات المجموعة ثابتة .

لكن على المستوى الميكروسكوبي (المجهرى) يبقى التفاعل مستمرا في المنحيين معا . بحيث يصبح عدد التصادمات

الفعالة التي تحدث بين المتفاعلات ($O_3(g) + NO(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$) مساويا لعدد التصادمات الفعالة التي تحدث بين

النواتج ($NO_2(g) + O_2(g) \rightarrow O_3(g) + NO(g)$) .

يكون للتفاعلين نفس السرعة مما يجعل تركيب الخليط يبقى مستقرا .