

التحولات الكيميائية التي تحدث في منعطف

Transformations chimiques s'effectuant dans les deux sens

الدرس الثالث

I. التفاعلات حمض - قاعدة.

1. تعريف:

أ. الحمض و القاعدة حسب برونشت:

- الحمض حسب برونشت: كل نوع كيميائي قادر على تحرير (منح - إعطاء - فقدان) بروتون H^+ خلال تفاعل كيميائي ونرمز له ب HA أو BH^+ .
- القاعدة حسب برونشت: كل نوع كيميائي قادر على اكتساب بروتون H^+ خلال تفاعل كيميائي ونرمز لها ب A^- أو B^- .

ب. المزدوجة (قاعدة/حمض):

نسمى **مزدوجة قاعدة/حمض** كل زوج يتكون من حمض وقاعدة، حيث عندما يتفاعل الحمض ، ينتج عنه القاعدة المراقبة له، والعكس صحيح. ونرمز لها (**مزدوجة حمض - قاعدة**) بـ A^-/AH أو B^-/BH^+ .

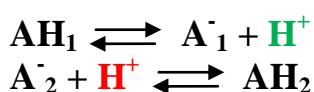
يرتبط كل حمض بالقاعدة المراقبة له، بنصف المعادلة حمض - قاعدة التالية:



ج. التفاعل حمض - قاعدة:

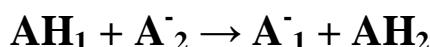
التفاعل حمض - قاعدة هو عبارة عن انتقال بروتون من حمض ينتمي لمزدوجة إلى قاعدة مزدوجة أخرى،

وتستنتج معادلة هذا التفاعل انطلاقاً من نصفي معادلتي المزدوجتين المتداخلتين:



بالنسبة للمزدوجة $_1: AH_1/A^-_1$

بالنسبة للمزدوجة $_2: AH_2/A^-_2$



و منه المعادلة الحصيلة:

د. الأمفوليت:

نسمى **أمفوليت** كل نوع كيميائي قادر على أن يلعب دور الحمض في مزدوجة ودور القاعدة في مزدوجة أخرى ، كجزئية الماء بحيث يلعب الماء دور قاعدة في المزدوجة H_3O^+/H_2O و يلعب دور حمض في المزدوجة HO^-/H_2O .

2. تطبيق 1:

الأسئلة

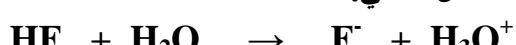
(1) أكتب معادلة التفاعل حمض - قاعدة التي يمكن أن تحدث بين:

أ) حمض المزدوجة H_2SO_4/HSO_4^- و قاعدة المزدوجة H_3O^+/H_2O

ب) حمض المزدوجة NH_4^+/NH_3 و قاعدة المزدوجة $CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$

ت) حمض المزدوجة CH_3COOH/CH_3COO^- و قاعدة المزدوجة CO_3^{2-}/HCO_3^-

(2) حدد المزدوجتين المتداخلتين في التفاعل التالي:



الأجوبة

(1) معادلة التفاعل حمض – قاعدة:

أ) بالنسبة للمزدوجة : $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$

بالنسبة للمزدوجة : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$

و منه المعادلة الحصيلة:

ب) بالنسبة للمزدوجة : $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

بالنسبة للمزدوجة : $\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$

و منه المعادلة الحصيلة:

ت) بالنسبة للمزدوجة : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

بالنسبة للمزدوجة : $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$

و منه المعادلة الحصيلة:

(2) المزدوجتين المتخلتين هما: H_3O^+ و HF/F^- .

II. pH محلول مائي.

1. محلول مائي:

أمثلة

- مذاب صلب: $\text{NaCl(s)} \longrightarrow \text{Na}^{+}_{(aq)} + \text{Cl}^{-}_{(aq)}$
- مذاب سائل: $\text{H}_2\text{SO}_4(l) \longrightarrow 2\text{H}^{+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$
- مذاب غازي: $\text{HCl(g)} \longrightarrow \text{H}^{+}_{(aq)} + \text{Cl}^{-}_{(aq)}$

المحلول المائي خليط متجانس نحصل عليه

بإذابة نوع كيميائي أو أكثر في الماء الذي يسمى مذيباً، و تسمى الأنواع الكيميائية الذائبة فيه بالمذاب، وقد تكون جزيئية أو أيونية، كما أنها قد تكون في حالة صلبة أو سائلة أو غازية. والذوبان تحول كيميائي يقترن به تفاعل كيميائي نعبر عنه بمعادلة.

2. pH محلول مائي:

أ. تعريف:

تعمل الخاصيات الحمضية والقاعدية لمحلول مائي بتركيز أيونات الأوكسونيوم H_3O^+ الذي يمكن أن يتغير من 10^{-14} مول في اللتر إلى 10^{-1} مول في اللتر.

و يعتبر هذا المجال جد واسع، مما دفع العالم الكيميائي سورس إلى إدراج مقدار الـ pH، وذلك باستعمال الدالة الرياضية اللوغاريتمية التي يرمز لها بـ \log .

و يعبر عن pH محلول مائي بالعلاقة جانبه، حيث يمثل $[\text{H}_3\text{O}^+]$ عدد مساوياً لتركيز أيونات الأوكسونيوم H_3O^+ معبر عنه بالوحدة (mol/L).

ملحوظات:

- عكسياً، معرفة pH محلول مائي تمكن من تحديد التركيز المولي لأيونات الأوكسونيوم H_3O^+ في المحلول، وذلك باستعمال العلاقة: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$.
- pH محلول مائي عدد حقيقي بدون وحدة، وتعلق قيمته بدرجة الحرارة.
- العلاقة $[\text{H}_3\text{O}^+] \leq 5.10^{-2} \text{ mol/L}$ صالحة فقط بالنسبة للمحاليل المخففة حيث: pH محلول مائي دالة تناقصية للتركيز المولي لهذه الأيونات.



ب. تطبيق 2:

الأسئلة

نتوفر على أربعة محليلات مائية: S_A و S_B و S_C و S_D تتميز بما يلي:

المحلول المائي S_D	المحلول المائي S_C	المحلول المائي S_B	المحلول المائي S_A
قيمة تركيز الأيونات H_3O^+ (mol/L)		pH	قيمة
$5,1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	8,9	2,8

- (1) حدد قيمة تركيز أيونات H_3O^+ في محلولين المائيين A و B.
- (2) حدد قيمة pH في محلولين المائيين C و D.
- (3) كيف يتغير تركيز أيونات الأوكسونيوم في محلول مائي ما عند تزايد قيمة pH.

الأجوبة

(1) بالنسبة للمحلولين المائيين A و B نطبق العلاقة التالية: $[H_3O^{(aq)}] = 10^{-pH}$ فنجد أن:

$$[H_3O^{(aq)}]_B = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

(2) بالنسبة للمحلولين المائيين C و D نطبق العلاقة التالية: $pH = -\log [H_3O^{(aq)}]$ فنجد أن:

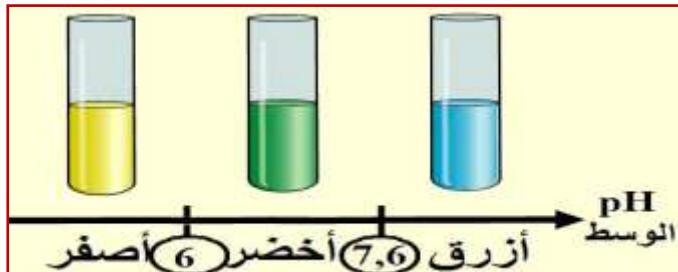
$$pH_D = 4,3 \quad pH_C = 2,7$$

(3) عند تزايد قيمة pH يتناقص تركيز أيونات الأوكسونيوم.

3. قياس pH محلول مائي:

أ. استعمال الكواشف الملونة:

الكواشف الملونة مواد عضوية عبارة عن مزدوجة قاعدة/حمض، تأخذ لون الشكل الحمضي إذا كان الوسط حمضيًا و تأخذ لون الشكل القاعدي إذا كان الوسط قاعدياً.



و مثلاً على ذلك الكاشف الملون أزرق البروموتيمول BBT الذي يأخذ لوناً أصفرًا إذا كان الوسط أصفر من 6، ولواناً أزرقاً إذا كان pH الوسط أكبر من 7,6، أما اللون الأخضر أو ما يسمى باللويونة الحساسة فيأخذ إذا كان pH الوسط يندرج ضمن مجال انعطافه المحصور بين 6 و 7,6.

ب. استعمال ورق pH:

ورق pH ورقة مشبع بعدة كواشف ملونة، يأخذ الواناً مختلفة حسب قيمة pH للمحلول المائي المستعمل، و تضم علبة ورق pH سلماً للألوان تقابل كل لون قيمة pH معينة.

ج. استعمال جهاز pH – متر:

المكونات: يتكون جهاز pH – متر من محس و جهاز إلكتروني يشبه الفولطметр حيث يقيس التوتر الكهربائي الذي يقيسه المحس المكون من إلكترود مرجع و إلكترود من الزجاج، كما أن هناك نوع آخر من المحسات و التي هي عبارة عن محس مركب يحتوي على الإلكترونيات السالفة ذكرهما. حيث يحتوي هذا الأخير على كريدة مسامية من زجاج سريع الانكسار قابلة للتلؤث، يتم عبرها تبادل ضعيف للأيونات، لذلك وجب استعماله بحذر.

طريقة الاستعمال: قبل أي استعمال للجهاز، نقوم بغسل الإلكترود المركب بالماء المقطر، بعدها نعيّن الجهاز بمحلول عيار $pH=4$ بالنسبة للمحلول الحمضي و $pH=9$ بالنسبة للمحلول القاعدي و ذلك لضبط الجهاز ليشير إلى القيمة الصحيحة للمحلول المائي، وبعد الانتهاء القياسات نغسل الإلكترود بالماء المقطر و نعيّنه إلى غمده الواقي.

دقة قياس pH - متر: (تمرين تطبيقي)

الأسئلة

نعتبر محلولاً مائياً حيث يعطي قياس pH للمحلول القيمة 3,20، علماً أن هذا القياس يصاحبه ارتيايب $\Delta pH = 0,05$.

(1) حدد قيمة تركيز أيونات H_3O^+ في المحلول المائي.

(2) حدد الارتيايب المطلق $\Delta[H_3O^+]$.

(3) حدد الارتيايب النسبي $\frac{\Delta[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$.

الأجوبة

(1) نطبق العلاقة التالية: $[H_3O^+]_{(aq)} = 10^{-pH} = 10^{-3,20} \text{ mol/L}$ فنجد أن:

(2) نقوم بتأطير قيم pH وصولاً إلى تأطير قيم أيونات الأكسونيوم:

لدينا: $3,2-0,05 < pH < 3,2+0,05$

أي: $3,15 < pH < 3,25$

أي: $-3,25 < -pH < -3,15$

أي: $10^{-3,25} < 10^{-pH} < 10^{-3,15}$

أي: $5,62 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} < [H_3O^+]_{(aq)} < 7,07 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

$$\Delta[H_3O^+] = \frac{7,07 \cdot 10^{-4} - 5,62 \cdot 10^{-4}}{2} = 0,7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

(3) حساب الارتيايب النسبي:

$$\frac{\Delta[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{0,7 \times 10^{-4}}{6,3 \times 10^{-4}} = 0,11$$

و منه يصاحب ارتيايباً مطلقاً قدره 0,05 على قياس pH محلول، ارتيايب نسبي قدره 11% على حساب تركيز أيونات الأوكسونيوم في المحلول.

III. التحولات الكلية و التحولات غير الكلية (المحددة).

1. التحولات الكلية:

أ. نشاط تجريبي 1:

نفرغ حجماً $V=10\text{mL}$ من محلول حمض الكلوريدريك ذو التركيز $C=3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ في كأس، ثم نقىض محلول، فنجد أنه يساوي 1,45. ينتح هذا الحمض عن ذوبان غاز كلورور الهيدروجين $HCl_{(g)}$ في الماء.

(1) ما المزدوجتان قاعدة/حمض المتدخلتان في التفاعل؟

المزدوجتان قاعدة/حمض المتدخلتان في التفاعل: H_3O^+/H_2O و $HCl_{(g)}/Cl^-$.

(2) أكتب معادلة التفاعل الحاصل.



و منه المعادلة الحصيلة:

(3) أحسب كمية المادة البديلة لحمض الكلوريدريك المستعمل في الكأس.

كمية المادة البديلة لحمض الكلوريدريك المستعمل في الكأس: لدينا $n_i(H_3O^+) = C \cdot V$

$$n_i(H_3O^+) = 3,5 \cdot 10^{-2} \times 10 \cdot 10^{-3} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

(4) أحسب التركيز النهائي $[H_3O^+]_f$ ، ثم استنتج كمية المادة النهائية (O^+) $n_f(H_3O^+)$ في الكأس.

حساب التركيز النهائي باستعمال العلاقة: $[H_3O^+]_{(aq)} = 10^{-pH}$

$$[H_3O^+]_{(aq)} = 10^{-1,45}$$

$$[H_3O^+]_f = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

و منه نستنتج كمية المادة النهائية (O^+) $n_f(H_3O^+)$ في الكأس بحيث:

$$n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V = 3,5 \cdot 10^{-2} \times 10 \cdot 10^{-3} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

أتم ملأ الجدول الوصفي للتفاعل الحاصل.

(5)

معادلة التفاعل					
كميات المادة بالمول (mol)				التقدم	الحالة
$3,5 \cdot 10^{-4}$		0	0	0	البدئية
$3,5 \cdot 10^{-4} - x$		x	x	x	عند اللحظة t
$3,5 \cdot 10^{-4} - x_{\max}$		x_{\max}	x_{\max}	x_{\max}	القصوية
$3,5 \cdot 10^{-4} - x_f$		x_f	x_f	x_f	النهائية

القدم النهائي للتفاعل هو تقدم التفاعل عند توقف تطور المجموعة. حدد قيمتي x_{\max} و x_f .

تحدد x_{\max} بتحديد المتفاعل المحدو بما أن الماء وغير فإن المتفاعل المحد هو حمض الكلوريد里ك و منه فان:

$$x_{\max} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

أعط حصيلة المادة النهائية ثم ماذا تلاحظ؟

حصيلة المادة النهائية:

$$\text{لدينا: } n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = x_f = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{و: } n_f(\text{Cl}^-) = x_f = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{و: } n_f(\text{HCl}) = 3,5 \cdot 10^{-4} - x_f = 3,5 \cdot 10^{-4} - 3,5 \cdot 10^{-4} = 0 \text{ mol}$$

من خلال ما سبق نلاحظ أن $x_f = x_{\max}$ ، كما أن المتفاعل HCl قد استهلك كليا .

ب. خلاصة:

يعرف **التحول الكلي** أنه كل تحول كيميائي يتوقف تطوره باختفاء كلي لأحد المتفاعلات على الأقل، من المجموعة الكيميائية. كما يتميز تكون أن قيمة التقدم النهائي x_f تساوي قيمة التقدم الأقصى x_{\max} ، يعني: $x_f = x_{\max}$.

2. التحولات غير الكلية: أ. نشاط تجربى 2:

نفرغ حجما 500mL من الماء المقطر في كأس و نقيس pH فجد $pH_1 = 6,8$.
نحضر حجما $V=100 \text{ mL}$ من محلول حمض الإيتانويك ذو التركيز $C=0,1 \text{ mol/L}$ في كأس، و ذلك بإذابة 0,6g من حمض الإيتانويك CH_3COOH في الماء المقطر، ثم نقيس pH للمحلول، فيعطي 2,8.

هل حدث تفاعل بين حمض الإيتانويك و الماء؟

تغير قيمة pH دليل على حدوث تفاعل بين حمض الإيتانويك و الماء.

ما المزدوجتان قاعدة/حمض المتدخلتان في التفاعل؟

المزدوجتان قاعدة/حمض المتدخلتان في التفاعل: CH_3COO^- و CH_3COOH و H_3O^+ و H_2O .

أكتب معادلة التفاعل الحاصل.



و منه المعادلة الحصيلة:

أحسب كمية المادة البدئية لحمض الإيتانويك المستعمل في الكأس.

$$n_i(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{m}{M} = \frac{0,6}{60} = 0,01 \text{ mol}$$

أي: $n_i(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,01 \text{ mol}$

أحسب التركيز النهائي $[H_3O^+]_f$ ، ثم استنتج كمية المادة النهائية ($n_f(H_3O^+)$) في الكأس.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-2,8}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

و منه نستنتج كمية المادة النهائية ($n_f(H_3O^+)$) في الكأس بحيث:

$$n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V = 1,58 \cdot 10^{-3} \times 100 \cdot 10^{-3} = \text{mol}$$

(6) أتم ملأ الجدول الوصفي للتفاعل الحاصل.

معادلة التفاعل					
كميات المادة بالمول (mol)			التقدم	الحالة	
0,01		0	0	0	البدئية
0,01 - x		x	x	x	عند اللحظة t
0,01 - x _{max}		x _{max}	x _{max}	x _{max}	الفصوية
0,01 - x _f		x _f	x _f	x _f	النهائية

(7) حدد قيمتي x_{max} و x_f .

تعدد x_{max} بتحديد المتفاعل المحدو بما أن الماء وفير فإن المتفاعل المحد هو حمض الإيتانويك و منه فإن:

$$\cdot x_{max} = 0,01 \text{ mol}$$

$$x_f = n_f(H_3O^+) = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

(8) أعط حصيلة المادة النهائية ثم ماذا تلاحظ؟

حصيلة المادة النهائية:

$$n_f(H_3O^+) = x_f = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_f(CH_3COO^-) = x_f = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_f(HCl) = 0,01 - x_f = 0,01 - 1,58 \cdot 10^{-4} = 9,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

من خلال ما سبق نلاحظ أن $x_f < x_{max}$ ، كما أن المتفاعل CH_3COOH لم يتم استهلاكه كلياً .

ب. خلاصة:

يعرف **التحول غير الكلي أو التحول المحدود** أنه كل تحول كيميائي يتوقف تطوره ظاهريا دون اخقاء كلي لأي متفاعل من المجموعة الكيميائية. كما يتميز بكون أن قيمة التقدم النهائي x_f أصغر من قيمة التقدم الأقصى x_{max} للتفاعل، يعني: $x_f < x_{max}$.

3. نسبة التقدم النهائي:

نسبة التقدم النهائي τ لتفاعل كيميائي هي خارج قسمة التقدم النهائي على التقدم الأقصى لهذا التفاعل، بحيث:

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

4. منحى تطور مجموعة كيميائية:

أ. نشاط تجريبي 3:

نحضر محلولا مائيا S لحمض الإيتانويك ذو التركيز $C=0,01 \text{ mol/L}$ في كأس، وذلك بإذابة حمض الإيتانويك CH_3COOH في الماء، ثم نقيس pH المحلول S، فيعطي $pH=3,4$. نصب في كأسين A و B نفس الحجم $V=20 \text{ mL}$ من المحلول S، نضيف إلى الكأس A بعض قطرات حمض الإيتانويك الخالص فنقيس $pH_A=2,6$. و نضيف إلى الكأس B بلورات إيتانوات الصوديوم CH_3COONa فنقيس $pH_B=5,1$ فنجد.

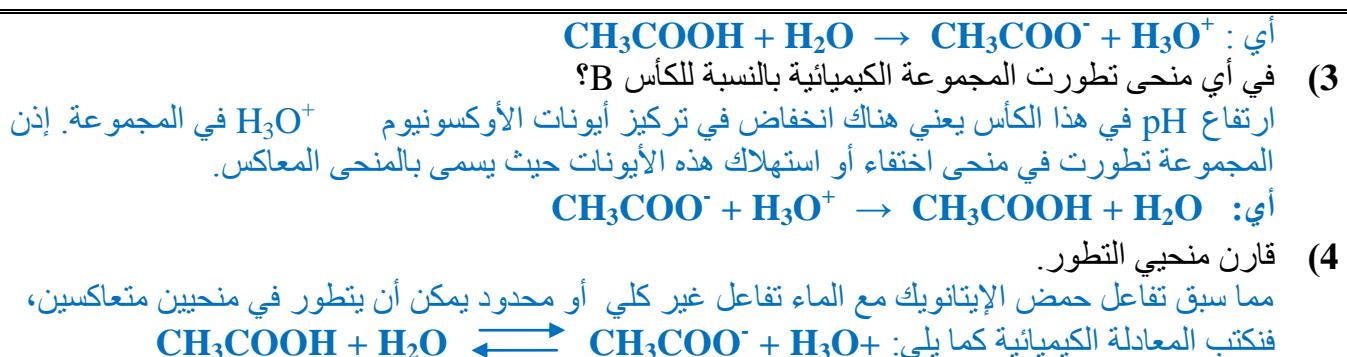
(1) أكتب معادلة التفاعل الحاصل عند تحضير المحلول S.



و منه المعادلة الحصيلة:

(2) في أي منحى تطورت المجموعة الكيميائية بالنسبة للكأس A؟

انخفاض pH في هذا الكأس يعني هناك ارتفاع في تركيز أيونات الأوكسونيوم H_3O^+ في المجموعة. إذن المجموعة تطورت في منحى تكون هذه الأيونات حيث يسمى بالمنحي المباشر.



ب. خلاصة:

بصفة عامة، يقترن بكل تحول كيميائي محدود، تفاعل يحدث في المنحدين. نعبر عنه بالمعادلة الكيميائية التالية:



5. حالة التوازن لمجموعة كيميائية:

عندما يكون التحول الكيميائي محدود تكون الحالة النهائية للمجموعة حالة توازن كيميائي و تميز بتزامن وجود جميع المتفاعلات و النواتج و كمية مادتها ثابتة مع الزمن.