تطور جملة كيميائية نحو حالة توازن

3 ع ت + 3 ر + 3 ت ر | Bac 2022

❖ **مفهوم الحمض AH حسب برونشد:** هو كل نوع كيميائي قادر على فقد (منح) بروتون H^+ أو أكثر.

مثل : HCl ، HI ، HNO_3 ، H_2O .

❖ **مفهوم الأساس B حسب برونشد :** هو كل نوع كيميائي قادر على كسب (التقاط) بروتون H^+ أو أكثر

مثل : NH_3 ، H_2O ، CH_3COO^- ، HCO^- .

❖ **الثنائية (أساس/حمض) ، (AH / A^-) :**

الحمض AH لما يفقد بروتون H^+ يتحول إلى أساس A^- وفق المعادلة $AH = A^- + H^+$ فتكون **الثنائية** (AH / A^-)

الأساس B لما يلتقط بروتون H^+ يتحول إلى حمض BH^+ وفق $B + H^+ = BH^+$ فتكون **الثنائية** (BH^+ / B)

مثال ـ1ـ (الحمض)

$$HSO_4^- = SO_4^{2-} + H^+$$

مثال ـ2ـ (الأساس)

$$NH_3^+ + H^+ = NH_4^+$$

❖ **التفاعل حمض-أساس:** هو تحول يحدث فيه انتقال بروتون H^+ من حمض A_1H للثنائية (A_1H / A_1^-) ،إلى الأساس A_2^- للثنائية (A_2H / A_2^-) وفق المعادلة $A_1H + A_2^- = A_1^- + A_2H$ ، (أي يتم بين ثنائيتين) .

مثال : $HCOOH + NH_3 = HCOO^- + NH_3^+$ ← الثنائيتين : $(HCOOH / HCOO^-)$ ، (NH_4^+ / NH_3) .

المحلول الحمضي	المحلول الأساسي
إنحلال حمض في الماء يعطي محلول حمضي (H_3O^+) $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$	إنحلال أساس في الماء يعطي محلول أساسي (OH^-) $B + H_2O = BH^+ + OH^-$
الحمض القوي	**الأساس القوي**
هو الحمض الذي يتفاعل كليا في الماء (تفكك تام) ويكون : $C_0 = [H_3O^+]$	هو الأساس الذي يتفكك (ينحل) كليا في الماء ويتحقق فيه : $C_0 = [OH^-]$
الحمض الضعيف	**الأساس الضعيف**
هو الحمض الذي يتفكك جزئيا في الماء حيث يكون : $C_0 \succ [H_3O^+]$	هو الأساس الذي يتفكك جزئيا في الماء ويتحقق فيه : $C_0 \succ [OH^-]$

❖ **التقدم النهائي x_f :** هو التقدم الملاحظ عند انتهاء التفاعل (قيمة التقدم عند توقف تطور حالة الجملة الكيميائية)

❖ **التقدم الأعظمي x_{max} :** هو التقدم الذي من أجله يتوقف التفاعل بانتهاء أحد المتفاعلات (استهلاك أحد المتفاعلات كليا – تفاعل تام)

نسبة التقدم النهائي τ_f

هي النسبة بين التقدم النهائي x_f والتقدم الأعظمي x_{max} تعطى بالعلاقة

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

- إذا كان $\tau_f = 1$ يكون التفاعل تام .
- إذا كان $\tau_f \prec 1$ فإن التفاعل غير تام .

pH المحاليل المائية

يعرف بالعلاقة $pH = -\log\left[H_3O^+\right]$

(خاص بالمحاليل الممددة)

ومنه نكتب : $\left[H_3O^+\right] = 10^{-pH}$

الجداء الشاردي للماء Ke

يتفكك الماء ذاتيا $2H_2O = H_3O^+ + OH^-$

يعرف الجداء الشاردي بالعلاقة :

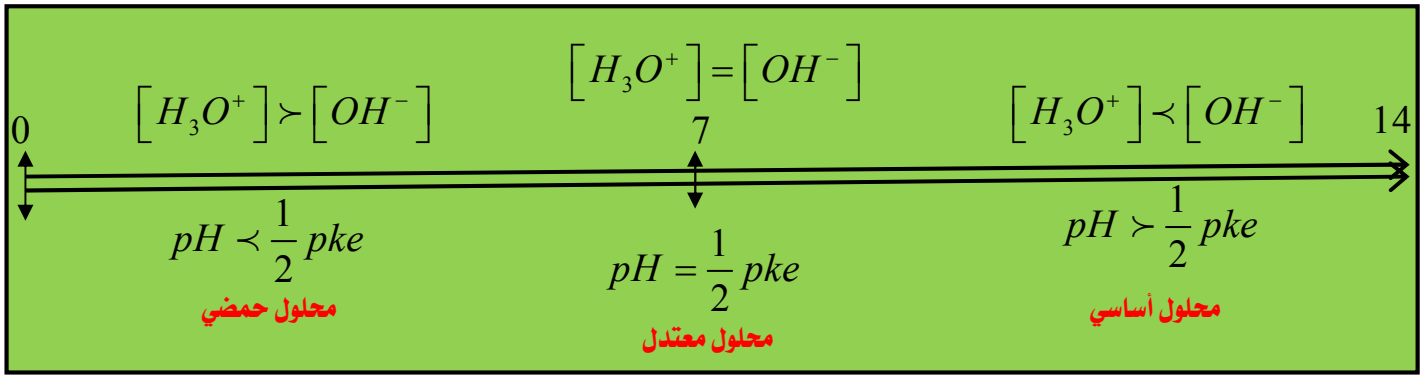
$Ke = \left[H_3O^+\right]\left[OH^-\right] = 10^{-14} = 10^{-Pke}$ ←

ومنه نكتب : $pke = -\log Ke = 14$ في $25^\circ C$

سلم ال pH في المحاليل المائية

تتغير قيمة ال pH في المحاليل المائية عند $25^\circ C$ من الصفر 0 إلى القيمة 14 أي وفق المجال : $\left[0-14\right]$ حيث:

$pH \prec 7$ المحلول المائي حمضي ، $pH = 7$ المحلول المائي معتدل ، $pH \succ 7$ المحلول المائي أساسي



❖ **كسر التفاعل Q_r** : ليكن التفاعل المنمذج بالمعادلة : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

نكتب علاقة كسر التفاعل : $Q_r = \dfrac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$ و $Q_{ri} = \dfrac{[C]_i^\gamma [D]_i^\delta}{[A]_i^\alpha [B]_i^\beta}$ و $Q_{r_f} = K = \dfrac{[C]_f^\gamma [D]_f^\delta}{[A]_f^\alpha [B]_f^\beta}$

حيث : K **هو ثابت التوازن** ويمثل كسر التفاعل النهائي Q_{rf} أي : $K = Q_{rf}$ **تنبيه**:تفاعل تام يكون $K \succ 10^4$.

تفاعل محدود يكون $K \prec 10^4$.

ملاحظات : Q_r يتعلق بدرجة الحرارة ، ولا يتعلق بتركيب المزيج الإبتدائي .

خلال التفاعل الكيميائي يتغير التقدم من $(x_f \leftarrow 0)$ ومنه كسر التفاعل يتغير من $(Q_{rf} \leftarrow Q_{ri})$.

التركيز المولي للماء وللأنواع الكيميائية الصلبة والغازية يؤخذ $\left[H_2O\right] = \left[A_{(S)}\right] = \left[A_{(g)}\right] = 1$.

❖ **حالة التوازن لجملة كيميائية** : عند التوازن يتوقف التفاعل ظاهريا ، لكن مجهريا لا يتوقف بل يكون هناك تفاعلين عكوسين (مباشر وعكوس).

❖ **علاقة τ_f بثابت التوازن K** : في تفاعل بين حمض AH والماء معادلته $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$ تتعلق النسبة النهائية لتقدم التفاعل بثابت التوازن نبرهنها باختصار :لدينا $Q_{r_f} = K = \dfrac{\left[A^-\right]_f \left[H_3O^+\right]_f}{\left[AH\right]_f}$ و $\tau_f = \dfrac{\left[H_3O^+\right]_f}{C}$

بالتبسيط والتعويض نجد: $K = \dfrac{{\tau_f}^2 . C}{1 - \tau_f}$

ثوابت الحموضة Ka و Pka للثنائيات (أساس/حمض)

حالة إنحلال حمض AH في الماء

$$AH + H_2O = A^- + H_3O^+$$

نكتب علاقة ثابت الحوضة للثنائية (AH / A^-) كالتالي

$$Ka = \frac{[A^-]_f [H_3O^+]_f}{[AH]_f} = K$$

$$Pka = -\log Ka \qquad Ka = 10^{-Pka}$$ حيث :

حالة إنحلال أساس A^- في الماء

$$A^- + H_2O = AH + OH^-$$

نكتب : $K = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{Ke}{Ka}$ (1/Ka)

نجد : $Ka = \frac{Ke}{K}$ حيث : $Pka = -\log Ka$, $Ka = 10^{-Pka}$

- ✓ Ka و Pka ثوابت حموضة تسمح بتصنيف الاحماض القوية والضعيفة وكذلك الأسس .
- ✓ كلما كان Ka أكبر ، يكون Pka أصغر : يعني أن الحمض قوي والأساس ضعيف.
- ✓ كلما كان Ka أصغر، يكون Pka أكبر : يعني أن الأساس قوي والحمض ضعيف .

العلاقة بين pH وال Pka

في تفاعل معادلته من الشكل : $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$ تكون العلاقة : $pH = Pka + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$

البرهان :..... $Ka = \frac{[A^-]_f [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$ ندخل log على الطرفين : $\log Ka = \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} + \log [H_3O^+]_f$

نجد : $\overbrace{-\log [H_3O^+]_f}^{pH} = \overbrace{-\log Ka}^{Pka} + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$ وهي من الشكل : $pH = Pka + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$

ملاحظة : في تفاعل حمض-أساس لثنائيتين (A_1H / A_1^-) و (A_2H / A_2^-) نكتب $K = \frac{Ka_1}{Ka_2} = 10^{Pka_2 - Pka_1}$

البرهان :نكتب معادلة التفاعل للثنائيتين $A_1H + A_2^- = A_1^- + A_2H$ ومنه نكتب علاقة ثابت التوازن للتفاعل السابق:

$K = \frac{[A_2H]_f [A_1^-]_f}{[A_1H]_f [A_2^-]_f}$ بضرب البسط والمقام في $[H_3O^+]_f$ نجد : $K = \frac{[A_2H]_f}{[A_2^-]_f [H_3O^+]_f} \times \frac{[A_1^-]_f [H_3O^+]_f}{[A_1H]_f}$

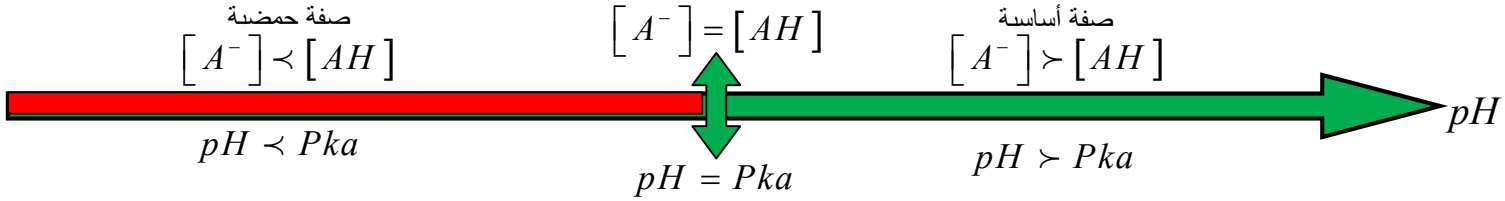
حيث: $Ka_1 = \frac{[A_1^-]_f [H_3O^+]_f}{[A_1H]_f}$ و $\frac{1}{Ka_2} = \frac{[A_2H]_f}{[A_2^-]_f [H_3O^+]_f}$ ومنه نكتب : $K = \frac{Ka_1}{Ka_2} = 10^{Pka_2 - Pka_1}$

مجال تغلب الصفة الحمضية والأساسية

حسب العلاقة $pH = Pka + \log\frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$ نميز ثلاث حالات :

إذا كان $pH \succ Pka$	إذا كان $pH = Pka$	إذا كان $pH \prec Pka$
أي : $pH - Pka \succ 0$ $\log\frac{[A^-]_f}{[AH]_f} \succ 0 \Rightarrow \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} \succ 1$ إذن: $[A^-]_f \succ [AH]_f$ **ومنه الصفة الأساسية هي الغالبة**	أي : $pH - Pka = 0$ $\log\frac{[A^-]_f}{[AH]_f} = 0 \Rightarrow \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} = 1$ إذن: $[A^-]_f = [AH]_f$ **ومنه لا وجود لصفة غالبة**	أي : $pH - Pka \prec 0$ $\log\frac{[A^-]_f}{[AH]_f} \prec 0 \Rightarrow \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} \prec 1$ إذن: $[A^-]_f \prec [AH]_f$ **ومنه الصفة الحمضية هي الغالبة**

مخطط مجال تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية



❖ مخطط توزيع الصفة الغالبة (خارج البرنامج لهذا الموسم 2022/2021 م).

❖ **الكواشف الملونة** :هي عبارة عن أحماض وأسس ضعيفة تتميز بالثنائية (أساس /حمض) ، (HIn / In^-) حيث لون الصفة الحمضية ، يختلف عن لون الصفة الاساسية ، معادلة تفاعله مع الماء : $HIn + H_2O = In^- + H_3O^+$

نعرف ثابت الحموضة للثنائية (HIn / In^-) ب : $Kai = \frac{[In^-]_f [H_3O^+]_f}{[HIn]_f}$ ومنه : $pH = Pki + \log\frac{[In^-]_f}{[HIn]_f}$

عند تغيير قيمة ال pH لمحلول به قطرات من كاشف ما ،فإن الكاشف يتغير لونه في مجال يسمى **مجال التغير اللوني** يختلف عرضه من كاشف لآخر .

مثال: كاشف أزرق بروموتيمول BBT : يعطي لون أصفر في الوسط **الحمضي**.
يعطي لون أخضر في الوسط **المعتدل**.
يعطي لون أزرق في الوسط **القاعدي** .
مجال تغيره اللوني $pH[6-7.6]$

المعايرة

هي طريقة، (تقنية) تسمح بتحديد كمية المادة (التركيز)للنوع الكيميائي مجهول التركيز ،بواسطة محلول معلوم التركيز. **طرق المعايرة** : المعايرة اللونية .
المعايرة عن طريق قياس الناقلية .
المعايرة ال PHمترية (محذوفة من برنامج هذا الموسم).

تمرين تدريبي (Bac2013 As)

نحضر محلولا مائيا (S_1) لحمض الإيثانويك CH_3COOH، وذلك بانحلال كتلة $m = 0,72\,g$ من حمض الإيثانويك النقي في $800\,mL$ من الماء المقطر. في درجة الحرارة 25^oC، كانت قيمة الـ pH لمحلوله $3,3$.

أ- أحسب C_1 التركيز المولي للمحلول (S_1).

ب- أكتب المعادلة المنمذجة لتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء.

جـ- أنشئ جدول تقدم التفاعل.

د- عبر عن التقدم $x_{éq}$ عند التوازن بدلالة pH و V حجم المحلول (S_1).

ه- بين أن قيمة الـ pKa للثنائية (CH_3COOH/CH_3COO^-) هي $4,76$.

2- نمزج حجما V_1 من المحلول (S_1) كمية مادته n_0 مع حجم V_2 من محلول النشادر له نفس كمية المادة n_0.

أ- أكتب معادلة التفاعل بين CH_3COOH و NH_3.

ب- أحسب ثابت التوازن K.

جـ- بين أن النسبة النهائية لتقدم التفاعل يمكن كتابتها على الشكل $\tau_{éq} = \dfrac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$.

د- استنتج قيمة $\tau_{éq}$، ماذا تستنتج؟

المعطيات: $pKa(NH_4^+/NH_3) = 9,2$ ، $M(C) = 12\,g.mol^{-1}$ ، $M(H) = 1\,g.mol^{-1}$ ، $M(O) = 16\,g.mol^{-1}$

حل التمرين التدريبي

1- أ- حساب C_1 التركيز المولي للمحلول (S_1):

$$M = 2M_C + 2M_O + 4M_H = 60\,g/mol$$

$$C_1 = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{0,72}{60\times 800\times 10^{-3}} = 1,5\times 10^{-2}\,mol.L^{-1}$$

ب- المعادلة المنمذجة لتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء:

$$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$$

جـ- جدول تقدم التفاعل:

	$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$			
حابتدائية	C_1V	بالزيادة	0	0
ح.وسطية	$C_1V - x$	بالزيادة	x	x
ح.نهائية	$C_1V - x_{éq}$	بالزيادة	x_{eq}	x_{eq}

د- التعبير عن $x_{éq}$ عند التوازن بدلالة pH و V:

$$n_f(H_3O^+) = x_{éq} = [H_3O^+]_f V = 10^{-pH} V$$

ه- برهان قيمة pKa: نعلم أن

$$pH = pKa + \log\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} \quad .....(1)$$ ومنه :

$$pKa = pH - \log\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f}$$ ولدينا من جدول التقدم :

$$n_f(CH_3COOH) = C_1V - x_{éq}$$ إذن نكتب :

$$[CH_3COOH]_f = C_1 - \frac{x_{éq}}{V} = C_1 - [H_3O^+]_f$$ بالتعويض :

$$pKa = pH - \log\frac{[H_3O^+]_f}{C_1 - [H_3O^+]_f} = pH - \log\left(\frac{10^{-pH}}{C_1 - 10^{-pH}}\right)$$

ت.ع نجد : $pKa = 4,76$

2-أ – معادلة التفاعل :

$$CH_3COOH + NH_3 = CH_3COO^- + NH_4^+$$

2 ب / حساب ثابت التوازن K: لدينا عبارة ثابت التوازن :

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_f[NH_4^+]_f}{[CH_3COOH]_f[NH_3]_f}$$ بالضرب في $\dfrac{[H_3O^+]_f}{[H_3O^+]_f}$ نجد

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_f[NH_4^+]_f}{[CH_3COOH]_f[NH_3]_f} \times \frac{[H_3O^+]_f}{[H_3O^+]_f}$$

ومنه : $K = \dfrac{Ka_1}{Ka_2} = \dfrac{10^{-pKa_1}}{10^{-pKa_2}} = 10^{pKa_2 - pKa_1}$ ت ع :

$$K = 2.75\times 10^4$$

جـ- تبيان أن : $\tau_{éq} = \dfrac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$

لدينا $K = \dfrac{[CH_3COO^-]_f[NH_4^+]_f}{[CH_3COOH]_f[NH_3]_f}$

ومنه : $K = \dfrac{\left(\frac{x_{éq}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_0 - x_{éq}}{V}\right)^2} = \dfrac{x_{éq}^{\,2}}{(n_0 - x_{éq})^2}$ أي : $\sqrt{K} = \dfrac{x_{éq}}{n_0 - x_{éq}}$

ومنه نجد : $x_{éq} = \dfrac{n_0\sqrt{K}}{\sqrt{K}+1}$ و $x_{max} = n_0$ نجد $\tau_{éq} = \dfrac{x_{éq}}{x_{max}} = \dfrac{\sqrt{K}}{\sqrt{K}+1}$

د- استنتاج قيمة $\tau_{éq}$:

$$\tau_{éq} = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K}+1} = \frac{\sqrt{2,75\times 10^4}}{\sqrt{2,75\times 10^4}+1} = 0,99 \approx 1$$

ومنه: التفاعل تام.