

تطور حالة جملة كيميائية خلال تحول كيميائي نحو حالة التوازن

الأستاذ : مدوري عبد الاله

pH محلول وقياسه:

مفهوم الـ pH: من أجل المحاليل المائية المخففة (الممددة) حيث: $[H_3O^+] \leq 5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ، الـ pH يعرف بالعلاقة: $pH = -\log[H_3O^+]$ أي أن $[H_3O^+] = 10^{-pH}$.

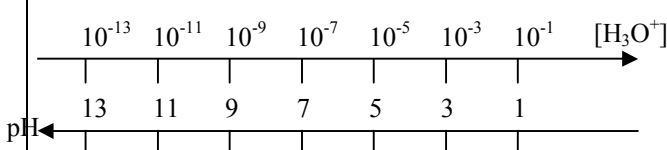
تذكير: $\log 10^x = x \log 10 = x$ ، $\log(a/b) = \log a - \log b$ ، $\log(a.b) = \log a + \log b$ ، $\log 1 = 0$ ، $\log 10 = 1$ ،
س1: أكمل الجدول التالي:

المحلول	S1	S2	S3	S4
$[H_3O^+]$ mol/l	1.26×10^{-12}	6.30×10^{-4}	1.0×10^{-7}	3.16×10^{-9}
pH	11.9	3.2	7	8.5

ج1: بالأخضر.

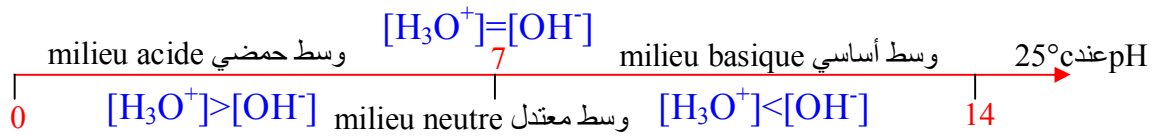
س2: ماذا تلاحظ فيمل يخص تغير $[H_3O^+]$ بدلالة الـ pH؟

ج2: كلما تزايد الـ pH تناقص $[H_3O^+]$ والعكس صحيح.



pH الماء المقطر: عند 25°C : $pH = 7.0$ هذه القيمة أخذت كمرجع لمعرفة الوسط المعتدل وتمييزه عن الوسطين (الحمضي والقاعدي).

إذن عند 25°C في الماء المقطر: $[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ ،
المحاليل الحمضية: $pH < 7$ ، $[H_3O^+] > [OH^-]$ ،
المحاليل الأساسية: $pH > 7$ ، $[H_3O^+] < [OH^-]$



قياس الـ pH: يمكن قياس الـ pH بطريقتين:

1- استعمال الكواشف الملونة: ورق pH ، الهليانثين ، أزرق البروموتيمول ، الفينول فيثالين... إلخ، تكون على شكل محاليل أو أشرطة ؛ إذا كانت محاليل تضاف قطرات من الكاشف ويقارن اللون المتحصل عليه مع سلم الـ pH لهذا الكاشف، وإذا كانت أشرطة: نقطع جزءا منها ونضع بواسطة قطرة من المحلول المراد قياس الـ pH له على الشريط ، يتغير لون الشريط فنقارنه مع قيم الـ pH المسجلة على علبة الشريط.



التغيرات اللونية لأحد الكواشف الكيميائية أزرق البروموتيمول BBT



الهليانثين



التغيرات اللونية لأحد الكواشف الطبيعية le chou rouge



ورق الـ pH

جداول مرتبة: مجال التغير اللوني للكواشف الملونة الكيميائية:

Indicateur الكاشف	لون الحمض	مجال التغير اللوني	لون الأساس
Bleu de bromothymol , BBT (1 ^{re} transition)	rose-rouge	≈0,0	jaune
Rouge de crésol (acide - 1 ^{re} transition)	rouge	0,0-1,0	jaune
Méthyl violet	jaune	0,0-1,6	bleu-violet
Vert malachite (acide - 1 ^{re} transition)	jaune	0,2-1,8	bleu-vert
Bleu de thymol (acide - 1 ^{re} transition)	rouge	1,2-2,8	jaune
Jaune de méthyle	rouge	2,9-4,0	jaune
Bleu de bromophénol (BBP)	jaune	3,0-4,6	violet
Rouge congo		3,0-5,2	rouge
Méthyl orange (Hélianthine)	rouge	3,1-4,4	jaune
Méthyl orange en solution dans le xylène cyanole	pourpre	3,2-4,2	vert
Vert de bromocrésol	jaune	3,8-5,4	bleu
Rouge de méthyle	rouge	4,2-6,3	jaune
Papier de tournesol (Azolitmine)	rouge	4,5-8,3	
Pourpre de bromocrésol	jaune	5,2-6,8	violet
Bleu de bromothymol , BBT (2 ^{ème} transition)	jaune	6,0-7,6	bleu

Rouge de phénol (Phénolsulfonephtaléine)	jaune	6,6-8,0	rouge
Rouge neutre	rouge	6,8-8,0	jaune orangé
Rouge de crésol (base - 2ème transition)	jaune	7,2-8,8	rouge
Bleu de thymol (base - 2ème transition)	jaune	8,0-9,6	
Phénolphtaléine	incolore	8,2-10,0	rose
Thymolphtaléine	incolore	9,4-10,6	
Jaune d'alizarine R	jaune	10,1-12,0	orange-rouge
Alizarine	rouge	11,0-12,4	violet
Carmin d'indigo		11,4-13,0	jaune
Vert malachite (base - 2ème transition)	bleu-vert	11,5-13,2	incolore

جدول يمثل مجال التغير اللوني للكواشف الملونة الطبيعية:

Indicateur	Couleur (acide)	Transition (approximativement)	Couleur (base)
Chou rouge (acide - 1 ^{re} transition)	rouge	environ 2,0-3,0	rose
Chou rouge (acide - 2ème transition)	rose	environ 3,0-4,0	violet
Thé	jaune	environ 6,0-7,0	brun
Chou rouge (base - 3ème transition)	violet	environ 6,0-7,0	

Artichaut	incolore	environ 7,0-8,0	jaune
Curry	jaune	7,4-8,6	brun-orangé
Curcuma	jaune	7,4-8,6	brun-orangé
Chou rouge (base - 4ème transition)		environ 8,0-9,0	vert
Betterave	rouge	environ 11,0-12,0	jaune
Chou rouge (base - 5ème transition)	vert	environ 12,0-13,0	jaune
Thym	jaune	environ 12,0-13,0	brun

2- استعمال جهاز الـ pH متر: يعاير الجهاز ب: ضبطه على درجة حرارة الغرفة- غمسه في محلول معلوم الـ pH وتشغيل الجهاز وضبطه على قيمة الـ pH للمحلول السابق. (الطريقة بالتفصيل في العمل التطبيقي) الارتياح في قياس الـ pH و $[H_3O^+]$:

في تجربة وجد $pH=4.3$ بتقريب 0.1 أحسب الإرتياح في تركيز شوارد H_3O^+ .

الحل: $pH=4.3 \pm 0.1$ أي أن $4.2 < pH < 4.4$

$[H_3O^+]_1 = 10^{-4.4} = 3.98 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, $[H_3O^+]_2 = 10^{-4.2} = 6.31 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ ومنه:

$$[H_3O^+]_m = \frac{(3.98 + 6.31)}{2} \times 10^{-5} = 5.14 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

الإرتياح المطلق: $\Delta [H_3O^+]_1 = |5.14 - 6.31| \times 10^{-5} = 1.17 \times 10^{-5}$

$\Delta [H_3O^+]_2 = |5.14 - 3.98| \times 10^{-5} = 1.16 \times 10^{-5}$ ، متوسط الإرتياح المطلق: $\Delta [H_3O^+]_m = 1.16 \times 10^{-5}$

ومنه: $[H_3O^+] = (5.14 \pm 1.16) \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

حساب الإرتياح النسبي (دقة القياس): $\frac{\Delta [H_3O^+]_m}{[H_3O^+]_m} \times 100 = \frac{1.66 \times 10^{-5}}{5.44 \times 10^{-5}} \times 100 \approx 22\%$

إذن يؤدي الإرتياح ذو 0.1 وحدة في قياس الـ pH إلى ارتياح نسبي قدره 22% في تركيز H_3O^+ وهذه النتيجة سيئة جداً.

ملاحظة: إن مقاييس الـ pH المستعملة في مخابر البحث ترفق قيمة الـ pH بارتياح قدره 0.05 أي ما يعادل ارتياحاً نسبياً قدره 10% ومع ذلك تبقى النتيجة دوماً سيئة.

الأستاذ : مدوري عبد الاله

تطور حالة جملة كيميائية خلال تحول كيميائي نحو حالة التوازن

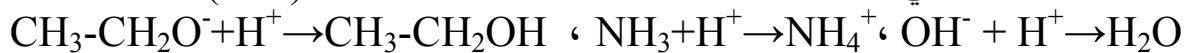
المحاليل الحمضية والمحاليل الأساسية:

تذكير: الحمض حسب برونستد هو جزيء أو شاردة بإمكانها منح بروتون H^+ أو أكثر $AH \rightarrow A^- + H^+$ مثل:

$H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H_3O^+$ ، $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$ ، $HCN + H_2O \rightarrow CN^- + H_3O^+$
يكون قويا إذا كان تشرده في الماء كليا (تفاعل تام) (\rightarrow) (H_3PO_4 ، H_2SO_4 ، HCl)، ويكون ضعيفا إذا كان

تشرده جزئيا (تفاعل غير تام) (\rightleftharpoons) أو ($=$) مثل حمض الميثانويك: $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$

الأساس هو جزيء أو شاردة بإمكانه اكتساب بروتون H^+ أو أكثر: $A^- + H^+ \rightarrow AH$ أو $B + H^+ \rightarrow BH^+$ وهو كل مركب يعطي خلال تفككه بوجود الماء شوارد الهيدروكسيد (OH^-) أمثلة:



يكون قويا إذا كان تشرده كليا (\rightarrow) أمثلة: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$ ، $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{+2} + 2OH^-$

ويكون ضعيفا إذا كان تشرده جزئي (تفاعل غير تام) (\rightleftharpoons) أو ($=$): $A^- + H_2O = OH^- + AH$ مثل:

انحلال غاز النشادر في الماء: $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$

معامل التفكك: يعرف بأنه حاصل قسمة الكمية المتفككة على الكمية الأصلية: $\alpha = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$

α : معامل التفكك ، $[A]_0$: تركيز المادة الابتدائية ، $[A]$: تركيز المادة التي لم تتفكك.

1- مقارنة التقدم النهائي والتقدم الأعظمي:

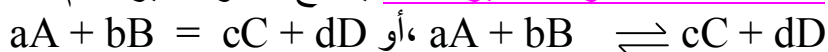
تعرف النسبة النهائية للتقدم بالعلاقة $\tau_f = \frac{x_{final}}{x_{max}}$ حيث:

x_f : التقدم الملاحظ عند توقف تطور حالة الجمل الكيميائية، x_{max} : التقدم الموافق لاستهلاك المتفاعل المحد كليا،
 $\tau_f = 1 \leftarrow x_f = x_{max}$ وفي هذه الحالة يكون التفاعل تاما.

$\tau_f < 1$: التحول غير تام، وفيه تتطور الجملة حتى تصل إلى حالة توازن كيميائي بين تفاعلين متعاكسين يحدثان في نفس الوقت.

2- مفهوم حالة التوازن:

1-2- نمذجة التحولات غير التامة: يُمزج التحول غير التام بتفاعل معادلته كالتالي:



ملاحظات:

- الإشارة (=) حسب توصيات IUPAC تدل على مبدأ انحفاظ الذات وانحفاظ الشحنة.
- إذا كان التحول يحدث من اليسار إلى اليمين \rightarrow نقول أنه يحدث في الإتجاه المباشر.
- إذا كان التحول يحدث من اليمين إلى اليسار \rightarrow نقول أنه يحدث في الإتجاه العكسي.

2-2- كسر التفاعل Q_r : تعرف حالة الجملة الكيميائية خلال تطورها في اللحظة t بالمقدار: $Q_r = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

عندما نبلغ حالة التوازن حيث المتفاعلات و النواتج تتواجد بكميات ثابتة Q_r يؤول إلى Q_{rf} ونعبر عنه

$$K \text{ وندعوه ثابت التوازن: } K = Q_{rf} = \frac{[C]_f^c [D]_f^d}{[A]_f^a [B]_f^b}$$

ملاحظات:

- * بما أن الماء مذيب يستعمل بزيادة فإنه اصطلاحا يؤخذ $[H_2O] = 1$ رغم أنه في الحقيقة $[H_2O] = 55 \text{ mol/l}$.
- * في حالة أحد المتفاعلات أو أحد النواتج نوع كيميائي صلب $x(s)$ ، يؤخذ $[x(s)] = 1 \text{ mol/l}$

3- تأثير الحالة الابتدائية على حالة التوازن:

1-3- تأثير الحالة الابتدائية على النسبة النهائية للتقدم:

نشاط: نعتبر محلولين (S₁)، (S₂) لحمض البروبانويك تركيزهما المولي على الترتيب $c_1=10^{-2} \text{mol l}^{-1}$ ، $c_2=10^{-3} \text{mol l}^{-1}$ ، نقيس الناقلية النوعية لكل محلول فنجد: $\sigma_1=143.10^{-4} \text{sm}^{-1}$ ، $\sigma_2=43.10^{-4} \text{sm}^{-1}$ ، في كل محلول يتفاعل حمض البروبانويك مع الماء ،

إذا علمت أن: $\lambda_{H_3O^+} = 35 \text{msm}^2 \text{mol}^{-1}$ ، $\lambda_{C_2H_5COO^-} = 3.58 \text{msm}^2 \text{mol}^{-1}$ ، فاحسب:

- 1- تراكيز مختلف الأنواع المتواجدة في كل محلول.
- 2- النسبة النهائية لتقدم التفاعل في كل حالة ، ماذا تستنتج؟

الحل:

1- نكتب أولا معادلة التفاعل: $C_2H_5COOH(aq) + H_2O(l) = C_2H_5COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$
الأنواع المتواجدة في كل محلول: $C_2H_5COOH(aq)$ ، $H_2O(l)$ ، $C_2H_5COO^-(aq)$ ، $H_3O^+(aq)$ ، $OH^-(aq)$
حساب التراكيز:

- حسب قانون انحفاظ الشحنة: $[C_2H_5COOH]_f + [OH^-]_f = [H_3O^+]_f$ ، لكن $[H_3O^+]_f \ll [OH^-]_f$ إذن يمكن إهمال تركيز شوارد OH^- ومنه $[C_2H_5COOH]_f = [H_3O^+]_f$

المحلول (S₁): $\sigma_1 = [H_3O^+]_f \lambda_{H_3O^+} + [C_2H_5COO^-]_f \lambda_{C_2H_5COO^-} \leftarrow \sigma_1 = [H_3O^+]_f [\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_2H_5COO^-}]$

إذن: $[H_3O^+]_f = \frac{\sigma_1}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_2H_5COO^-}}$ ومنه $[C_2H_5COOH]_f = [H_3O^+]_f = 3.71 \times 10^{-4} \text{mol l}^{-1}$

- حسب قانون انحفاظ المادة: $[C_2H_5COOH]_f + [C_2H_5COO^-]_f = C_1$ ، $[C_2H_5COO^-]_f = C_1 - [C_2H_5COOH]_f$

$[C_2H_5COOH]_f = 9.63 \times 10^{-3} \text{mol l}^{-1}$ ومنه $[C_2H_5COO^-]_f = C_1 - [H_3O^+]_f = 10^{-2} - 3.71 \times 10^{-4}$

المحلول (S₂): بنفس الطريقة نجد: $[C_2H_5COOH]_f = [H_3O^+]_f = 1.11 \times 10^{-4} \text{mol l}^{-1}$

$[C_2H_5COOH]_f = 8.89 \times 10^{-4} \text{mol l}^{-1}$ ومنه $[C_2H_5COO^-]_f = C_2 - [H_3O^+]_f = 10^{-3} - 1.11 \times 10^{-4}$

2- حساب النسبة النهائية للتقدم في كل حالة: $\tau_f = \frac{x_{final}}{x_{max}}$

$x_{max} = n_0 = cv$ ، $x_f = n_{H_3O^+} = [H_3O^+]_f \times v$

المحلول (S₁): $\tau_{f1} = \frac{[H_3O^+]_f}{c_1} = 0.037$ أي: $\tau_{f1} = 3.7\%$

المحلول (S₂): $\tau_{f2} = \frac{[H_3O^+]_f}{c_2} = 0.11$ أي: $\tau_{f2} = 11\%$

الاستنتاج: تتعلق النسبة النهائية لتقدم التفاعل بالحالة الابتدائية للجملة.

3-2- تأثير ثابت التوازن على النسبة النهائية للتقدم:

نشاط: نعتبر التفاعل بين حمض عضوي RCOOH والماء ، أوجد العلاقة التي تعطي K بدلالة τ_f و c ، ماذا تستنتج؟ K: ثابت التوازن ، τ_f : النسبة النهائية لتقدم التفاعل ، c: التركيز المولي للحمض.

الحل: ليكن RCOOH نرمز له ب AH تركيزه c : $AH(aq) + H_2O(l) = A^-(aq) + H_3O^+(aq)$

	AH(aq)	H ₂ O(l)	A ⁻ (aq)	H ₃ O ⁺ (aq)
ح.إ	$n_0 = c.v$	ن.م	0	0
ح.و	$n_0 - x$		x	x
ح.ن	$n_0 - x_f$		x_f	x_f

إذن: $\tau_f = \frac{x_{final}}{x_{max}} = \frac{x_f}{c.v}$ ، $x_{max} = c.v$

$Qr_f = \frac{[A^-]_f [H_3O^+]_f}{[AH]_f} = \frac{\tau_f . c \times \tau_f . c}{c(1 - \tau_f)}$

$Qr_f = K = \frac{\tau_f^2}{(1 - \tau_f)} . c$

الإستنتاج: نستنتج أن النسبة النهائية لتقدم التفاعل تتعلق بثابت التوازن حيث يتناسبان طردا
ملاحظة: من أجل $K > 10^4$ نحصل على $\tau_f > 99\%$ يكون التحول الكيميائي شبه تام

3-3- حالة التوازن الديناميكي لجملة كيميائية: (التفسير المجهرى)

خلال التحول التفاعلي في الإتجاه المباشر وفي الإتجاه العكسي يحدثان في نفس الوقت، ولكن في البداية تكون v_1 (سرعة التفاعل في الإتجاه المباشر) أكبر من v_2 (سرعة التفاعل في الإتجاه العكسي)، وخلال تطور الجملة تتقارب v_2 من v_1 ، أي كمية النواتج في التفاعل المباشر تستهلك في التفاعل العكسي خلال نفس المدة، لهذا عيانا الجملة لا تتطور بينما على المستوى المجهرى التفاعل المتعاكسان يحدثان باستمرار فنتكلم عن توازن ديناميكي.

الأستاذ : مدوري عبد الاله

كيميائي نحو حالة التوازن

pKa: 2.3