

6 / 01 / 2014

ما يجب أن أعرفه حتى أقول : إنني استوعبت هذا الدرس

- 1 – يجب أن أعرف أن الحموض والأسس التي أدرسها في هذه الوحدة هي حموض وأسس برونشتد .
- 2 – يجب أن أعرف أن قوة الحمض وقوة الأسس تتعلق بخواص الروابط في جزيئه ، ولا علاقة لها بالتركيز .
- 3 – يجب أن أعرف أن الأسس الهيدروكسيدية هي أسس برونشتد في المحاليل المائية .
- 4 – يجب أن أعرف أن العلاقة $pH = -\log [H_3O^+]$ تطبيقها محصور على المحاليل المائية الممددة .
- 5 – يجب أن أفرق بين التقدم النهائي والتقدم الأعظمي لتحول كيميائي ، وأن النسبة بينهما (نسبة التقدم) تحدّد مدى تطوّر التفاعل .
- 6 – يجب أن أعرف أن كميات المادة للمزيج الابتدائي تؤثر على نسبة التقدم .
- 7 – يجب أن أعرف أن كسر التفاعل يعبر عن حالة انتقالية للمزيج المتفاعل ، وأن قيمته عند التوازن هي ثابت التوازن .
- 8 – يجب أن أعرف أن التوازن بالنسبة لجملة هي حالة تكون فيها المتفاعلات والنواتج بنسب ثابتة دائما .
- 9 – يجب أن أعرف أن درجة الحرارة تؤثر على توازن كثير من الجمل الكيميائية ، وأن المزيج الابتدائي لا يؤثر على ثابت التوازن .

ملخص الدرس

1 - تعريف الحمض والأساس حسب برونشتد

الحمض هو فرد كيميائي قادر على إعطاء بروتون أو أكثر H^+ في الماء.
الأساس هو فرد كيميائي قادر على التقاط بروتون أو أكثر H^+ في الماء.

2 – الثنائية أساس / حمض

عندما يتخلى الحمض HA على بروتون يتحول إلى أساسه المرافق A^- : $HA = A^- + H^+$ ، والذي يشكل مع الحمض ثنائية

أساس / حمض HA / A^-

3 – المحلول الحمضي والمحلل الأساسي

هو ناتج وضع المادة المنحلة (حمض أو أساس) في الحال (الماء) .

– إذا حللنا حمضا في الماء ، فإن الماء يلعب دور أساس بالثنائية H_3O^+ / H_2O

– إذا حللنا أساسا في الماء ، فإن الماء يلعب دور حمض بالثنائية H_2O / OH^-

بالنسبة لحمض : $HA + H_2O = A^- + H_3O^+$

بالنسبة لأساس : $B + H_2O = BH^+ + OH^-$

4 - pH محلول مائي

يُعطى pH المحاليل المائية بالعلاقة $pH = -\text{Log}[H_3O^+]$ ، تُطبّق هذه العلاقة على المحاليل الممدّدة .

سلم الـ pH : يمتد pH المحاليل المائية في الدرجة $25^\circ C$ على المجال 0 - 14

pH = 7 : المحلول المائي معتدل

pH > 7 : المحلول المائي أساسي (قاعدي)

pH < 7 : المحلول المائي حامضي

5 - التقدم النهائي والتقدم الأعظمي

التقدم النهائي x_f لتحوّل كيميائي هو قيمة التقدّم عند انتهاء التفاعل .

التقدّم الأعظمي x_{max} لتحوّل كيميائي هو قيمة التقدم بفرض أن التحوّل تام .

6 - نسبة التقدم النهائي

نسبة التقدم النهائي τ_f هي النسبة بين التقدم النهائي x_f والتقدم الأعظمي x_{max}

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

— إذا كان $\tau_f = 1$ فإن التفاعل تام .

— إذا كان $\tau_f < 1$ فإن التفاعل غير تام .

7 - التوازن الكيميائي

تصل جملة كيميائية لحالة التوازن عندما تتواجد المتفاعلات والنواتج بنسب ثابتة عند الحالة النهائية للتحوّل . (أي أن تراكيز المتفاعلات وتراكيز النواتج تبقى ثابتة مهما كان الزمن) .

ملاحظة : عند حالة التوازن يتوقف التفاعل ظاهرياً فقط ، لكن على المستوى المجهرى لا يتوقف ، بل يكون محلّ تفاعلين ، بحيث كلما تتكون كمية من النواتج تتحطم بالتفاعل المعاكس إلى نواتج . نسمي هذا التوازن الكيميائي (ديناميكي)

8 - كسر التفاعل

هو عدد مجرد من الوحدة Q_r ، يعبر عن النسبة بين جداء تراكيز النواتج وجداء تراكيز المتفاعلات في لحظة ما من التحوّل الكيميائي .

بالنسبة للتفاعل : $a A + b B = c C + d D$ ، نكتب : $Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$

ملاحظة : الماء والأجسام الصلبة والرواسب والغازات غير المنحلة لا تتدخل في عبارة Q_r . (تراكيزها في الماء غير معرفة) .

9 - ثابت التوازن K

هو قيمة كسر التفاعل عند حالة توازن الجملة (الحالة النهائية) $K = Q_{r,f}$.

— ثابت التوازن لا يتأثر بكميات مادة المزيج الابتدائي .

— ثابت التوازن يتأثر بدرجة الحرارة .

---- انتهى الملخص ----

1 - تعريف الحمض والأساس

الحمض هو فرد كيميائي قادر على التخلي عن البروتونات H^+ في الماء .

أمثلة : H_2O ، HCO_3^- ، H_2SO_4 ، HNO_3 ، HI ، HBr ، HCl

الأساس هو فرد كيميائي قادر على التقاط البروتونات H^+ في الماء .

أمثلة : CH_3COO^- ، H_2O ، HCO_3^- ، $C_2H_5O^-$ ، NH_3

ملاحظة :

الأسس الهيدروكسيدية مثل $NaOH$ ، KOH ، $Mg(OH)_2$ لا ينطبق عليها تعريف برونشتد ، بل هي أسس قوية لأرينوس

لأنها قادرة على التخلي عن شوارد الهيدروكسيد OH^- في الماء . لكن المحلول المائي يحتوي على الشوارد OH^- ، ولهذا نعتبر

OH^- أساس لبرونشتد لأنها قادرة على التقاط شوارد الهيدروجين H^+ وإعطاء جزيئات الماء . $OH^- + H^+ = H_2O$

2 - الثنائيات أساس / حمض

عندما يتشرد الحمض HA يعطي الأساس المرافق له A^- :

$HA = H^+ + A^-$ ، ويشكلان بذلك ثنائية أساس / حمض HA / A^-

مثال : تشرد حمض الميثانويك في الماء $HCOOH = HCOO^- + H^+$ ، الثنائية هي : $HCOOH / HCOO^-$

عندما يتشرد الأساس B يعطي الحمض المرافق له BH^+ :

$B + H^+ = BH^+$ ، ويشكلان بذلك ثنائية أساس / حمض BH^+ / B

مثال : تشرد غاز النشادر في الماء $NH_3 + H^+ = NH_4^+$ ، الثنائية هي : NH_4^+ / NH_3

3 - المحاليل المائية الحمضية والأساسية

نحصل على محلول مائي حمضي أو أساسي عندما نحلل في الماء حمضا أو أساسا .

بالنسبة للحمض : $HA + H_2O = H_3O^+ + A^-$

بالنسبة للأساس : $B + H_2O = BH^+ + OH^-$

أمثلة

تشرد حمض بروم الهيدروجين في الماء : $HBr + H_2O = H_3O^+ + Br^-$

تشرد حمض البروبانويك في الماء : $C_2H_5COOH + H_2O = C_2H_5COO^- + H_3O^+$

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

تفاعل الإثانولات مع الماء : $C_2H_5O^- + H_2O = C_2H_5OH + OH^-$

(الإيثانولات هي ناتج انطلاق شاردة هيدروجين من الإيثانول)

4 - الـ pH وطرق قياسه

كل المحاليل المائية تحتوي على شوارد الهيدرونيوم (الأوكسونيوم) (H_3O^+) وشوارد الهيدروكسيد (OH^-).
لو أردنا مثلا تمثيل التراكيز المولية لشوارد الأوكسونيوم على محور في عدة محاليل مائية مرقمة من (1) إلى (5)

المحلول	1	2	3	4	5
$[H_3O^+](mol/L)$	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}

لا نتمكن من ذلك ، لأننا لو مثلنا $10^{-5} mol/L$ بـ 1 cm ، يجب أن نمثل $10^{-1} mol/L$ بـ 100 m !!!

المزيد

مصدر الرمز pH : هذا الرمز مختلف عليه بين الكيميائيين :

- العالم الذي وضع سلم الـ pH هو الدانماركي Sorensen في مخبر Carlsberg بضواحي Copenhagen بالدانمارك المملوك لصاحبه J.C Jacobsen والذي كان متخصصا في صناعة المشروبات الروحية ، حيث أن مفهوم الـ pH خرج من هذا المخبر !!
- البعض يقول : **pH** : المقصود بهذين الحرفين : **قوة الهيدروجين** (power of Hydrogen) من الانجليزية (هذه اللغة كانت سائدة في الدانمارك)
- البعض يقول : **pH** : المقصود بهذين الحرفين : **قوة الهيدروجين** (pouvoir d'Hydrogène) من الفرنسية (لا أدري ما دخل الفرنسيين في هذا الموضوع ؟)
- البعض يقول : **pH** : المقصود بالحرف **p** : (potenz) من الألمانية ، مع الأسف الهيدروجين بالألمانية : **Wasserstoff** ، لكن الرمز هو H (رمز عالمي) . صاحب المخبر الذي عمل فيه الكيميائي Sorensen درس علوم صناعة الجعة في ألمانيا (
- البعض يقول : **pH** : المقصود بهذين الحرفين : **قوة الهيدروجين** (potentia Hydrogenii) من اللاتينية (أسلاف الاتحاد الأوروبي)
- ولحسم الخلاف : p** هو عامل رياضي (opérateur) إذا دخل على عبارة **E** تصبح : **-LogE** ، (أي $pE = -LogE$) .
- وبما أن شوارد الهيدروجين تكون في المحلول المائي على شكل H_3O^+ ، إذن نكتب $pH = -Log[H_3O^+]$.

تعريف الـ pH : هو اللوغاريتم العشري لمقلوب التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم

$$\left(pH = \log \frac{1}{[H_3O^+]} \right)$$

أي : $pH = -\log[H_3O^+]$ ، أو $[H_3O^+] = 10^{-pH}$

Log هو اللوغاريتم العشري ، أي $\log 10 = 1$ ، وأن خواص اللوغاريتم العشري هي نفسها خواص اللوغاريتم النيبيري .

$$\log(a \times b) = \log a + \log b$$

$$\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$$

$$\log a^b = b \log a$$

$$\log 1 = 0$$

ملاحظة

إن العلاقة $pH = -\log[H_3O^+]$ محدودة التطبيق ، حيث لا نطبقها إلا في حالة المحاليل المائية الممددة ، فكلما كانت الأنواع

الكيميائية في المحلول أقل من $10^{-2} mol/L$ كان تطبيق هذه العلاقة دقيقا .

نحسب pH محلول مائي بهذه العلاقة مهما كانت طبيعته ، حمضيا أو أساسيا أو معتدلا .

للمزيد

العلاقة الأصلية لحساب الـ pH هي $pH = -\log a(H_3O^+)$ ، حيث $a(H_3O^+)$ هو نشاط شاردة الهيدرونيوم

$$(1) \quad a(H_3O^+) = \gamma(H_3O^+) \times [H_3O^+] \quad \text{نشاط الشاردة هو}$$

حيث $\gamma(H_3O^+)$ هو معامل النشاط $1 > \gamma > 0$.

$$(2) \quad I = \frac{1}{2} \sum (Z_i^2 C_i) \quad \text{القوة الشاردية للمحلول :}$$

حيث Z : شحنة الشاردة و C التركيز المولي للشاردة ، $i = 1, 2, 3 \dots$

$$(3) \quad \log \gamma = -\frac{1}{2} \times \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

من العلاقة (2) نحسب I ومن العلاقة (3) نحسب γ ، ثم نعوض في العلاقة (1) من أجل حساب $a(H_3O^+)$.
لا نطلب من التلميذ معرفة هذه العلاقات لأنها خارج البرنامج ، بل نطلب فقط منه أن يلاحظ الفرق بين قيمة الـ pH التي يحسبها بالعلاقة $pH = -\log [H_3O^+]$ لمحلول مائي تركيزه المولي بشوارد H_3O^+ 0,1 mol/L ، وقيمة الـ pH التي نحسبها بالعلاقة الأصلية .

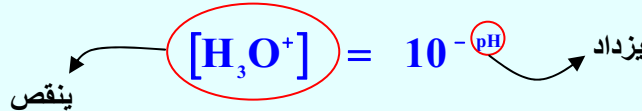
بالعلاقة التقريبية نجد : $pH = 1$ ، أما بالعلاقة الأصلية نجد $pH = 1,8$.
كلما كان المحلول أكثر تمديدا ينتهي γ نحو القيمة 1 ، وبالتالي يكون $a(H_3O^+) \approx [H_3O^+]$.
كلما كان المحلول مركزا نسبيا تصبح العلاقة $pH = -\log [H_3O^+]$ خاطئة .
حتى تكون دقة حساب الـ pH بالعلاقة $pH = -\log [H_3O^+]$ معتبرة يجب أن يكون تركيز المحلول بشوارد H_3O^+ أقل من 10^{-2} mol/L .

لو عبرنا الآن عن القيم الموجودة في الجدول أعلاه بواسطة الـ pH ، لكان لدينا :

المحلول	1	2	3	4	5
pH	2	3	4	5	6

يفسّل بذلك تمثيل قيم الـ pH على المحور ، لأن وصف حموضة المحلول بواسطة تركيز شوارد الهيدرونيوم أو بواسطة الـ pH يؤدي لنفس النتيجة .

يعبر الـ pH عن حموضة المحلول المائي .
كلما نقص التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم في المحلول المائي إزداد الـ pH



نقيس pH محلول مائي بواسطة مقياس الـ pH (Le pH-mètre) .

مهما كانت الاحتياطات المتخذة في تهيئة مقياس الـ pH ، فإن قيمة الارتياح المطلق لا تنزل تحت القيمة 0,05 .

نفرض أننا قسنا pH محلول ووجدنا القيمة 4,2 ، تكون القيمة الحقيقية لـ pH محصورة بين القيمتين 4,15 و 4,25 :

نعلم أن $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ ، وبالتالي يكون تركيز شوارد الهيدرونيوم محصورا بين القيمتين :

$$7,08 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \geq [H_3O^+] \geq 5,62 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

يكون الارتياح المطلق في هذا التركيز : $\Delta[H_3O^+] = \frac{(7,08 - 5,62) \times 10^{-5}}{2} = 7,3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

$$\frac{\Delta[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{7,3 \times 10^{-6}}{10^{-4,2}} = 0,11 \quad \text{ويكون الارتياح النسبي في التركيز :}$$

الاعتماد على قياس الـ pH في تحديد التركيز المولي لمحلول مائي يكون غير دقيق .

أي 11% .

نعمد في الدرس القادف على طريقة أخرى لتحديد التركيز ، وهي المعاييرة حمض - أساس .

ما نريد الوصول إليه :

عندما نقيس pH نكتب دائما النتيجة برقم واحد بعد الفاصلة . مثلا وجدنا 3,32 : نكتب 3,3 ، وإذا وجدنا 3,37 نكتب 3,4 أي ندور النتيجة إلى رقمين معنويين ، لأن بين القيمتين 3,30 و 3,35 لسنا متأكدين من النتيجة لأن الارتباب هو 0,05 . أما إذا كان الرقم الثاني بعد الفاصلة هو 5 ، فهذا لا يؤثر ، أي مثلا نكتب $pH = 3,45$.

5 - الجداء الشاردي للماء :

يحتوي لتر من الماء النقي في درجة الحرارة $25^{\circ}C$ على $10^{-7} mol$ من شوارد الهيدرونيوم و $10^{-7} mol$ من شوارد الهيدروكسيد . نسمي الجداء $[H_3O^+] \times [OH^-]$ الجداء الشاردي (الجداء الأيوني) للماء ونرمز له بـ K_e ، ومنه : $K_e = 10^{-14}$ ، وهو عدد مجرد من الوحدة .

كل المحاليل المائية سواء كانت حمضية أو أساسية أو معتدلة ، في درجة الحرارة $25^{\circ}C$ يكون : $[H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$

علاقة K_e بدرجة الحرارة

يزداد تشرّد الماء بازدياد درجة الحرارة ، وبالتالي تزداد قيمة K_e .

$^{\circ}C$	70	50	40	30	25	20	10	0
$K_e \times 10^{-14}$	15,5	5,50	2,95	1,48	1,00	0,69	0,30	0,11

6 - سلم الـ pH

سلم الـ pH يشمل القيم المحصورة بين 0 و 14 .

المحلول أساسي (قاعدّي) من أجل $pH > 7$ ، أي $[H_3O^+] < [OH^-]$

المحلول حامضي من أجل $pH < 7$ ، أي $[H_3O^+] > [OH^-]$

المحلول معتدل من أجل $pH = 7$ ، أي $[H_3O^+] = [OH^-]$

للمزيد

لا يُمكن في محلول مائي أن نجد $pH < 0$.

في الحقيقة $pH = -\text{Log} a(H_3O^+)$ ، حيث $a(H_3O^+)$ هو نشاط شاردة الهيدرونيوم . فمهما كان تركيز شوارد H_3O^+ كبيرا فإن

$a(H_3O^+)$ تنتهي نحو الواحد ، وذلك إذا استعملنا العلاقة الأصلية لـ pH ، لأن العلاقة $pH = -\text{Log} [H_3O^+]$

لا تُطبق إلا إذا كان المحلول ممدّداً ، وبالتالي ينتهي pH نحو الصفر .

لا يُمكن في محلول مائي أن نجد $pH > 14$.

نعلم أن $a(H_3O^+) \times a(OH^-) = K_e$ ، فمهما كان تركيز OH^- مرتفعاً فإن $a(OH^-)$ يؤول نحو الواحد ، وبالتالي $a(H_3O^+)$ يؤول

نحو K_e ، أي pH يؤول نحو 14 .

بالنسبة لحلول مائي في الدرجة $25^{\circ}C$ يكون : $pH \in [0 ; 14]$

7 - الحمض القوي :

هو الحمض الذي يتحلل كلياً في الماء .

مثال لمحلول مائي لحمض قوي : المحلول المائي لكلور الهيدروجين (HCl)

كلور الهيدروجين هو غاز عديم اللون ذو رائحة خانقة ، أثقل من الهواء $\left(d = \frac{M}{29} = \frac{36,5}{29} = 1,26\right)$. يتحلل بكميات كبيرة في الماء

(حوالي $20 mol$ من HCl في لتر من الماء في الدرجة $20^{\circ}C$) .

يتشرد كلور الهيدروجين في الماء كليًا حسب المعادلة : $HCl_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$.

كل جزيئات HCl تتفاعل مع الماء ، فإذا حللنا $n \text{ mol}$ من HCl في $1L$ من الماء يكون التركيز المولي للمحلول (المادة المضافة) هو C_A ، حيث $[Cl^-] = C_A$ ، فنحصل بذلك على محلول مائي لحمض قوي .

المقصود بتركيز المادة المضافة هو تركيز المادة التي حللناها في الماء ، وليس تركيز الأفراد التي نتجت عن تحليلها في الماء .

أما $[H_3O^+] = C_A$ فيها كلام آخر !

يوجد الماء في حالة التوازن المعبر عليها بالمعادلة : $2H_2O \xrightleftharpoons[1]{2} H_3O^+ + OH^-$: $K_e = 10^{-14}$ في الدرجة $25^\circ C$.
فعند تحليل HCl في الماء ينزاح التوازن في الجهة (1) ، وهي الجهة التي يتشكل فيها الماء نظرا لإضافة كمية من H_3O^+ ، ثم يحدث توازن جديد بحيث يبقى دائما $K_e = 10^{-14}$ في الدرجة $25^\circ C$ ، هذا يعني أن $[OH^-]$ يتناقص .

لماذا نقول $[H_3O^+] = C_A$ ؟

نعلم أن كل المحاليل المائية الشاردية معتدلة كهربائيا ، معنى هذا أن مجموع الشحن السالبة يساوي مجموع الشحن الموجبة ، وبالتالي :
 $[H_3O^+] = [OH^-] + C_A$ ، أي : $[H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-]$.

لكي نقول أن $[H_3O^+] = C_A$ يجب أن يكون $[OH^-]$ قليل أمام $[H_3O^+]$ ، فإذا كان على الأقل $[H_3O^+] = 100[OH^-]$ تكون الدقة في هذه الحالة 1% ، فيمكن أن نجزم بذلك ، معنى ذلك يجب أن يكون $[H_3O^+] > 10^{-6} \text{ mol/L}$ حتى نقول :

$$[H_3O^+] = C_A$$

في هذه الحالة نقول : لقد أهملنا التفكك الذاتي للماء

ولكي نقول $pH = -\log C_A$ يجب أن يكون كذلك $C_A < 10^{-2} \text{ mol/L}$ ، لأن العلاقة $pH = -\log[H_3O^+]$ محدودة .

مثال تطبيقي

محلول مائي (S) حصلنا عليه بحل حجم قدره $V_g = 22,4 \text{ mL}$ في لتر من الماء من غاز كلور الهيدروجين مقاس في الشرطين النظاميين لدرجة الحرارة والضغط . قسنا pH المحلول (S) فوجدناه $pH = 3$ ، بين أن حمض كلور الهيدروجين هو حمض قوي . $V_M = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$

الحل :

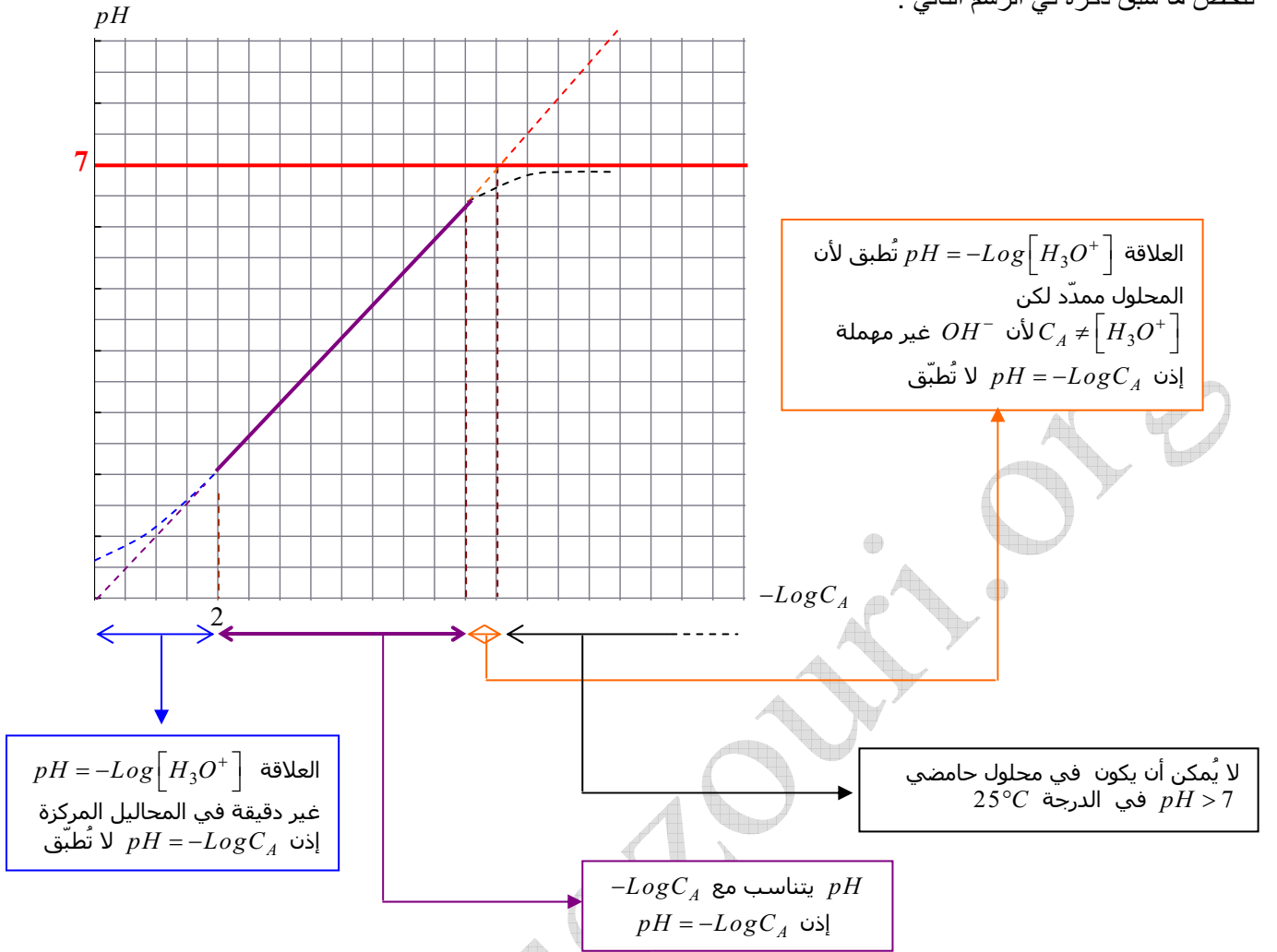
يتحلل حمض كلور الهيدروجين في الماء حسب المعادلة : $HCl_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

نحسب أولا عدد مولات HCl المنحلة : $n(HCl) = \frac{V_g}{V_M} = \frac{0,0224}{22,4} = 10^{-3} \text{ mol}$ ، ثم نحسب التركيز المولي

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3} \text{ mol/L} \text{ ، ولدينا } [HCl] = C_A = \frac{n(HCl)}{V_1} = \frac{10^{-3}}{1} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

وبما أن $[H_3O^+] = C_A$ ، إذن هذا الحمض قوي .

نلخص ما سبق ذكره في الرسم التالي :



8 - الأساس القوي

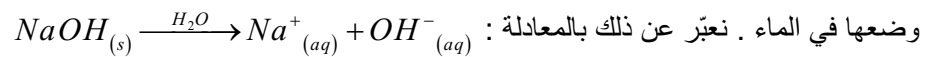
هو الأساس الذي يتحلل كلياً في الماء .

مثال لمحلول مائي لأساس قوي : هيدروكسيد الصوديوم

هيدروكسيد الصوديوم أو الصّود هو جسم متبلور لونه أبيض ، يتشكّل من شوارد Na^+ و OH^- ، منجمّة في بلورات منتظمة صيغته الإحصائية $NaOH$.

يتحلل الصود في الماء بكميات كبيرة (حوالي 1kg من الصود في لتر من الماء في الدرجة $20^\circ C$) .

لما نضع الصود في الماء ، فإن الماء يلعب دور محلّ وليس مشرّد ، لأن الشوارد Na^+ و OH^- موجودة أصلاً في البلورات قبل وضعها في الماء . نعبّر عن ذلك بالمعادلة :



كل بلورات $NaOH$ تتحلل في الماء ، فإذا حللنا $nmol$ من $NaOH$ في لتر من الماء يكون التركيز المولي للمحلول ، أي

المادة المضافة هو C_B حيث $[Na^+] = C_B$ ، أما $[OH^-] = C_B$ فيها كلام آخر !

يوجد الماء في حالة التوازن المعبّر عليها بالمعادلة : $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ في الدرجة $25^\circ C$ ($K_e = 10^{-14}$) .

فعند تحليل $NaOH$ في الماء ينزاح التوازن في الجهة (1) ، وهي الجهة التي يتشكل فيها الماء نظراً لإضافة كمية من OH^- ، ثم

يحدث توازن جديد بحيث يبقى دائماً $K_e = 10^{-14}$ في الدرجة $25^\circ C$ ، هذا يعني أن $[H_3O^+]$ يتناقص .

لماذا نقول $[OH^-] = C_B$ ؟

نعلم أن كل المحاليل المائية الشاردية معتدلة كهربائياً ، معنى هذا أن مجموع الشُّحن السالبة يساوي مجموع الشُّحن الموجبة ، وبالتالي :

$$[OH^-] = [H_3O^+] + C_B \text{ ، أي : } [OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+]$$

لكي نقول أن $[OH^-] = C_B$ يجب أن يكون $[H_3O^+]$ قليل أمام $[OH^-]$ ، فإذا كان على الأقل $[OH^-] = 100[H_3O^+]$

تكون الدقة في هذه الحالة 1 % ، ويمكن أن يتأكد ذلك ، معنى ذلك يجب أن يكون $[OH^-] > 10^{-6} \text{ mol/L}$

حتى نقول : $[OH^-] = C_B$

في هذه الحالة نقول : لقد أهملنا التفكك الذاتي للماء

$$\text{لدينا : } pH = 14 + \log C_B \text{ ، فلكي نقول } pH = -\log [H_3O^+] = -\log \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = 14 + \log [OH^-]$$

يجب أن يكون كذلك $C_B < 10^{-2} \text{ mol/L}$.

مثال تطبيقي 1

نحلل في لتر من الماء 40 mg من NaOH في لتر من الماء ، ثم نقيس pH المحلول فنجده $pH = 11$ في الدرجة $25^\circ C$. بين أن NaOH يتحلل كلياً في الماء .

الكتلة المولية لهيدروكسيد الصوديوم $M_{NaOH} = 40 \text{ g/mol}$

الحل :

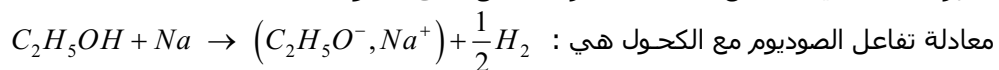
$$\text{التركيز المولي للمادة المضافة } C_B = \frac{n}{V} = \frac{40 \times 10^{-3}}{1} = 10^{-3} \text{ mol/L} \text{ (حيث الكتلة المولية لـ NaOH هي } 40 \text{ g/mol)}$$

$$\text{ولدينا : } [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-pH}} = 10^{pH-14} = 10^{11-14} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

بما أن $C_B = [OH^-]$ ، إذن NaOH يتحلل كلياً في الماء .

مثال تطبيقي 2

نلقي قطعة من الصوديوم كتلتها $m = 575 \text{ g}$ في 1,15 g من الإيثانول النقي ، وفي نهاية التفاعل الذي نعتبره تاماً ، نضيف للناتج الماء المقطر فنحصل على محلول حجمه 1L .



نقيس pH المحلول فنجده في الدرجة $25^\circ C$ مساوياً لـ 12,4 .

1 - احسب التركيز المولي لشاردة الإيثانولات $(C_2H_5O^-)$.

2 - بين أن شاردة الإيثانولات $(C_2H_5O^-)$ هي أساس قوي .

الحل :

$$1 - \text{كمية مادة (Na)} : n_{Na} = \frac{0,575}{23} = 0,025 \text{ mol}$$

$$\text{كمية مادة (C}_2\text{H}_5\text{OH)} : n_{al} = \frac{1,15}{46} = 0,025 \text{ mol} . \text{ نلاحظ أن كميتي مادة الجسمين المتفاعلين متساويتان ، وبالتالي كلاهما}$$

يختفي عند نهاية التفاعل .

من معادلة التفاعل نلاحظ أن : كمية مادة (C₂H₅OH) يساوي كمية مادة (C₂H₅O⁻) ، ومنه التركيز المولي لشاردة الإيثانولات

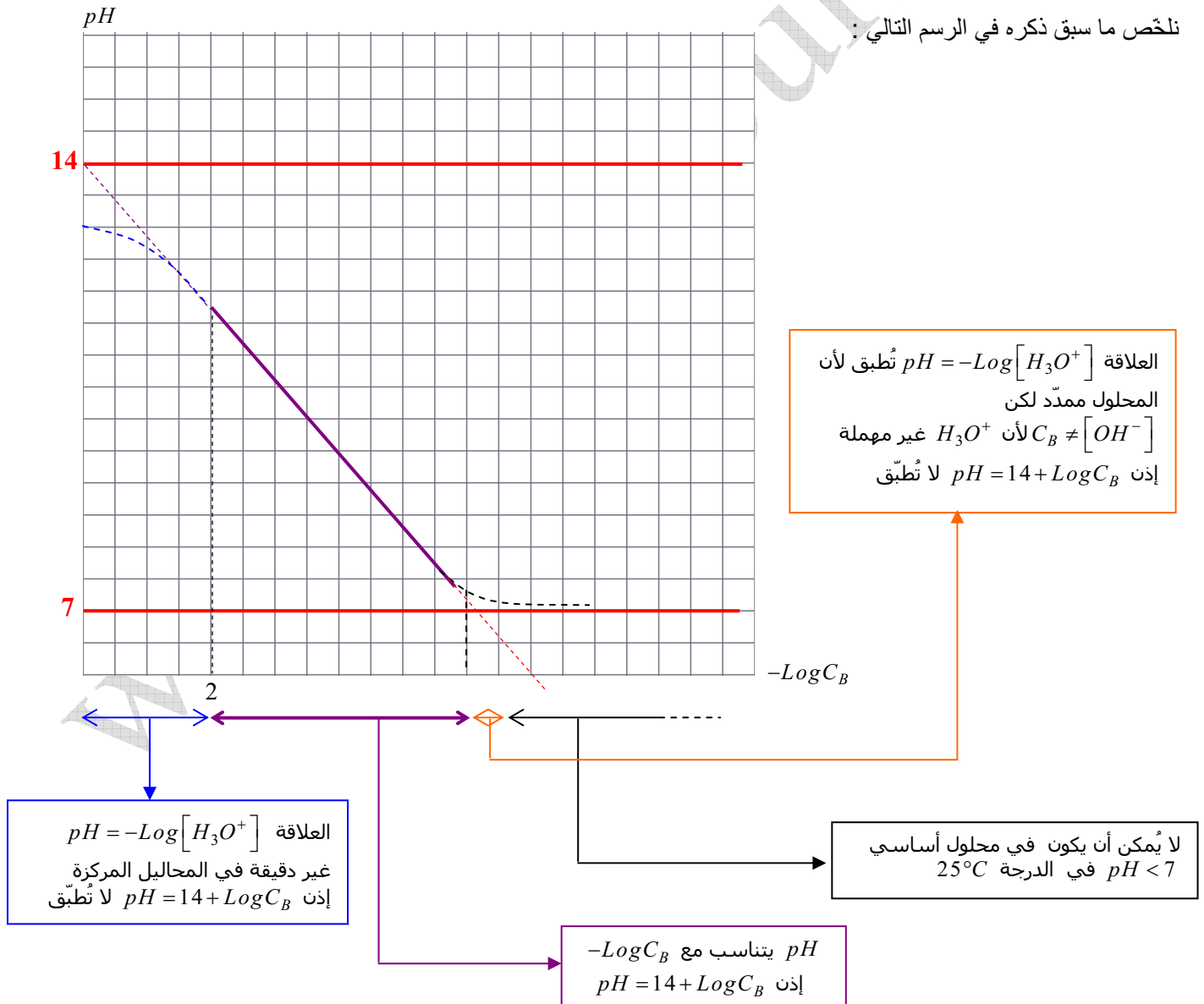
$$\text{هو } [C_2H_5O^-] = \frac{n_{al}}{V} = \frac{0,025}{1} = 0,025 \text{ mol / L}$$

2 - عندما نضيف الماء لنواتج التفاعل السابق يحدث التفاعل التالي : C₂H₅O⁻ + H₂O = C₂H₅OH + OH⁻

ولكون الإيثانولات أساس قوي معناه يجب أن يكون : [OH⁻] = [C₂H₅O⁻]

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-12,4}} = 0,025 \text{ mol / L} . \text{ وبالتالي شاردة الإيثانولات هي أساس قوي .}$$

نلخص ما سبق ذكره في الرسم التالي :



9 - الحمض الضعيف :

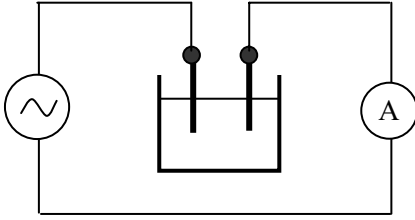
هو الحمض الذي يتحلل جزئيا في الماء ، يؤدي ذلك لتوازن كيميائي . فإذا كان الحمض هو HA ، فإننا نجد في المزيج عند نهاية التحلل الفردين : A^- ، HA كذلك . (طبعا الفردين H_3O^+ و OH^- موجودان دائما ، لأن المحلول مائي) .

مثال لحمض ضعيف : حمض الإيثانويك (CH_3COOH)

حمض الإيثانويك ، أو حمض الخل كما يسمى تجاريا ، هو سائل عديم اللون ذو رائحة واخزة ، يمتزج مع الماء بنسبة عالية

(حذار : لم نقل يتحلل في الماء بنسبة عالية !)

نركب دائرة كهربائية بواسطة مولد للتيار المتناوب ومقياس أمبير حساس جدا ومسريين من الغرافيت مغمورين في بيشر .



التجربة الأولى : نملأ البيشر بمحلول حمض كلور الهيدروجين تركيزه المولي $C = 0,1 mol / L$

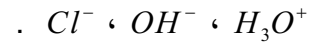
التجربة الثانية : نملأ البيشر بمحلول حمض الإيثانويك (CH_3COOH) تركيزه المولي

$$C = 0,1 mol / L$$

التجربة الثالثة : نملأ البيشر بـ حمض الإيثانويك النقي .

ماذا نلاحظ ؟

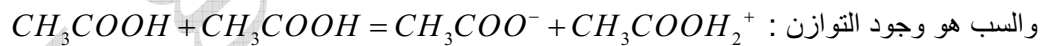
التجربة الأولى : يمر تيار كهربائي معتبر ، والسبب أن حمض كلور الهيدروجين يتشرد كليا في الماء ، وبالتالي وجود الشوارد



التجربة الثانية : يمر تيار كهربائي شدته أقل من السابق رغم وجود الشوارد $CH_3COO^- , OH^- , H_3O^+$ ، والسبب أن حمض الإيثانويك يتشرد جزئيا في الماء .

لنتذكر أن ناقلية المحاليل الشاردية لا تتعلق فقط بالتركيز وإنما كذلك بنوع الشوارد .

التجربة الثالثة : نلاحظ مرور تيار ضعيف جدا ، رغم أن الحمض النقي لا يحتوي على الشوارد CH_3COO^- و OH^- و H_3O^+



مثل ما يحدث في الماء $H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$ ($K_e = 10^{-14}$) ، إلا أن ثابت التفكك الذاتي لحمض الإيثانويك أقل

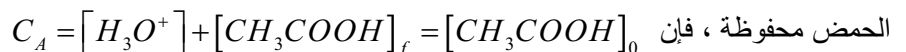
من ثابت التفكك الذاتي للماء في الدرجة $25^\circ C$ والذي قيمته حوالي $K_i = 3,16 \times 10^{-15}$.

ناقلية حمض الإيثانويك للكهرباء أقل من ناقلية الماء المقطر .

هل يمكن كتابة $pH = -\log C_A$ ؟

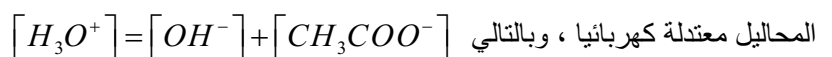


إذا كان تركيز المادة المضافة هو C_A ، فإن $[H_3O^+]$ تكون أصغر بكثير من C_A ، لأن الحمض ضعيف ، وبما أن كمية مادة



حيث $[CH_3COOH]_0$ هو تركيز المادة المضافة ، أما $[CH_3COOH]_f$ هو تركيز جزيئات الحمض عند نهاية التفاعل .

معناه : الكمية المتشردة (H_3O^+) + الكمية الباقية (CH_3COOH) = الكمية الابتدائية C_A .



يُمكن إهمال $[OH^-]$ أمام $[H_3O^+]$ إذا كان $[H_3O^+] > 10^{-6} \text{ mol/L}$ ، وبالتالي نكتب $[H_3O^+] = [CH_3COO^-]$.
 إذن الكتابة $pH = -\text{Log}[H_3O^+]$ تبقى دائما صحيحة ، لكن الكتابة $pH = -\text{Log} C_A$ غير صحيحة ، لأن $[H_3O^+] < C_A$.

مثال تطبيقي

محلول مائي (S) حصلنا عليه بحل كمية كتلتها $m = 0,6 \text{ g}$ من حمض الإيثانويك في الماء للحصول على محلول حجمه $V = 1 \text{ L}$.
 قسنا pH المحلول (S) فوجدناه 3,4 . بين أن حمض الإيثانويك هو حمض ضعيف .

الحل :

يتحلل حمض الإيثانويك في الماء حسب المعادلة : $CH_3COOH + H_2O = H_3O^+ + CH_3COO^-$

نحسب أولا كمية مادة الحمض n المنحلة في الماء : $n = \frac{m}{M} = \frac{0,6}{60} = 10^{-2} \text{ mol}$ ، ثم نحسب التركيز المولي للحمض :

$$C_A = \frac{n}{V} = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

لدينا $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,4} \approx 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ، وبالتالي : $[H_3O^+] < C_A$ ، ومنه حمض الإيثانويك لم يتحلل كليا في الماء ، فهو حمض ضعيف .

10 - الأساس الضعيف

هو الأساس الذي يتشرد جزئيا في الماء ، فإذا كان الأساس هو B فإننا نجد في المحلول الفردين BH^+ و B كذلك .
 (طبعا الفردين H_3O^+ و OH^- موجودان دائما ، لأن المحلول مائي) .

مثال لأساس ضعيف : الميثيل أمين (CH_3NH_2)

هل يمكن كتابة $pH = 14 + \text{Log} C_B$ ؟

معادلة تفاعل الأساس مع الماء : $CH_3NH_2 + H_2O = CH_3NH_3^+ + OH^-$

إذا كان تركيز المادة المضافة هو C_B ، فإن $[OH^-]$ تكون أصغر بكثير من C_B ، لأن الأساس ضعيف .

$$C_B = [OH^-] + [CH_3NH_2]_f = [CH_3NH_2]_0$$

حيث $[CH_3NH_2]_0$ هو تركيز المادة المضافة ، أما $[CH_3NH_2]_f$ هو تركيز جزيئات الأساس عند نهاية التفاعل .

معناه : الكمية المتشردة (OH^-) + الكمية الباقية (CH_3NH_2) = الكمية الابتدائية C_B .

المحاليل معتدلة كهربائيا ، وبالتالي $[OH^-] = [H_3O^+] + [CH_3NH_3^+]$

يُمكن إهمال $[H_3O^+]$ أمام $[OH^-]$ إذا كان $[OH^-] > 10^{-6} \text{ mol/L}$ ، وبالتالي نكتب $[OH^-] = [CH_3NH_3^+]$

إذن الكتابة $pH = -\text{Log}[H_3O^+]$ تبقى دائما صحيحة ، والتي هي في نفس الوقت $pH = 14 + \text{Log}[OH^-]$

لكن الكتابة : $pH = 14 + \log C_B$ غير صحيحة ، لأن $[OH^-] < C_B$.

مثال تطبيقي

نحضر محلولاً للميثيل أمين تركيزه المولي $C_B = 10^{-2} \text{ mol/L}$ ، ثم نقيس pH هذا المحلول فنجده $pH = 11,3$.
نبين بواسطة الحساب أن الميثيل أمين هو أساس ضعيف .

الحل

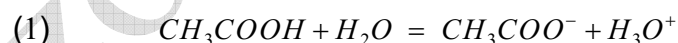
لدينا $[OH^-] = 10^{pH-14} = 10^{11,3-14} = 10^{-2,7} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.
نلاحظ أن $[OH^-] < C_B$ ، وبالتالي جزيئات الأساس لم تنتشر كلها في الماء .

التوازن الكيميائي

II

1 - تجربة

لدينا محلول مائي لحمض الإيثانويك حصلنا عليه بجل حمض الإيثانويك النقي في الماء ، فمعادلة التحول هي :



نقيس pH هذا المحلول فنجد القيمة pH_1 .

نضيف للمحلول بعض القطرات من حمض الإيثانويك النقي ، ثم بعد رج المحلول نقيس pH المحلول فنجد القيمة $pH_2 < pH_1$.
نعلم أن التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم يتناسب عكسياً مع الـ pH ، معنى هذا أن الجملة الكيميائية تحركت نحو اليمين .
نحضر نفس المحلول الحمضي السابق ونضيف له بعض الحبيبات من إيثانات الصوديوم (CH_3COONa) ، وبعد الخلط نقيس pH المحلول فنجد القيمة $pH_3 > pH_1$. هذا معناه أن شوارد الهيدرونيوم قد أسُهلكت ، أي أن الجملة تحركت نحو اليسار .
من هذا نستنتج أن الجملة (1) تكون مستقرة في حالة معينة وعندما نؤثر عليها بمؤثر خارجي (المؤثر في مثالنا هو إضافة كمية المادة) تسعى إلى التخلص من هذا المؤثر لتستقر في حالة أخرى بحيث تكون دائماً النواتج والمتفاعلات بنسب ثابتة .
نقول أن الجملة كانت في حالة توازن ثم تحركت لتتوازن من جديد .

التوازن الكيميائي هي حالة يصلها التحول الكيميائي بحيث تكون المتفاعلات والنواتج بنسب ثابتة .
لا يوجد توازن في حالة تحول كيميائي تام لأن المتفاعلات لا تكون موجودة .

2 - التوازن الكيميائي تحت المجهر

في بداية التحول تكون سرعة اختفاء المتفاعلات أكبر من سرعة اختفاء النواتج ، معناه التفاعل المباشر يكون أنشط من التفاعل العكسي .
بمرور الزمن تبدأ سرعة اختفاء المتفاعلات تنقص وسرعة اختفاء النواتج تزداد ، إلى أن تصبح السرعتان متساويتين .
هنا نقول أن الجملة قد وصلت لحالة التوازن .
هذا لا يعني أن التفاعل قد توقف ، بل الذي يحدث هو أن في هذه الحالة كلما تتكون كمية صغيرة من النواتج تتحطم لتصبح متفاعلات .

3 - التقدم النهائي والتقدم الأعظمي لتحول كيميائي

عرفنا في الوحدة الأولى أن التقدم النهائي لتحول كيميائي هو مقدار التقدم في نهاية التفاعل ، أما التقدم الأعظمي فهو قيمة التقدم في حالة إذا ما افترضنا أن التحول تام .
التقدم الأعظمي هو قيمة نظرية بالنسبة للتحويلات غير التامة ، وهي نفسها قيمة التقدم النهائي في حالة التحويلات التامة .

4 - نسبة التقدم النهائي τ_f

$$\begin{aligned} \tau_f = 1 &\Leftrightarrow \text{التفاعل تام} \\ \tau_f < 1 &\Leftrightarrow \text{التفاعل غير تام} \end{aligned}$$

يتعلق τ_f بكمية المادة الابتدائية للمتفاعلات

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

هي النسبة بين التقدم النهائي والتقدم الأعظمي .

5 - كسر التفاعل

هو عدد مجرد من الوحدة يمثل النسبة بين جداء تراكيز النواتج و جداء تراكيز المتفاعلات .
إذا كان التحول الكيميائي هو : $aA + bB = cC + dD$ ، فإن كسر التفاعل هو

$$Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

ملاحظة :

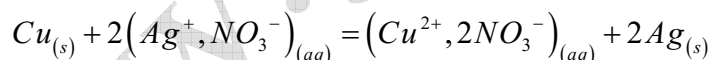
نعتبر **الجهة المباشرة** للتفاعل هي الجهة من اليسار نحو اليمين ، أما من اليمين نحو اليسار نسميها **الجهة غير المباشرة** .

الأجسام الصلبة ، الرواسب ، الغازات غير المنحلة ، الماء (إذا كان حالاً) لا تظهر في عبارة Q_r .

مثال 1 - انحلال حمض الإيثانويك (حمض الخل) في الماء $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$

$$Q_r = \frac{[CH_3COO^-] \times [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

مثال 2 - نضع صفيحة من النحاس في محلول نترات الفضة :



$$Q_r = \frac{[Cu^{2+}] \times [NO_3^-]^2}{[Ag^+]^2 \times [NO_3^-]^2} = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

ملاحظة : في تفاعل الأسترة والإماهة (درس لاحق) لا نستثني الماء من عبارة كسر التفاعل ، لأن في هذين التحويلين الماء لا يكون حالاً ، بل هو أحد المتفاعلين أو أحد الناتجين .

مثلاً : إماهة إيثانوات الإيثيل : $CH_3COO-C_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OH$

$$Q_r = \frac{[CH_3COOH] \times [C_2H_5OH]}{[CH_3COO-C_2H_5] \times [H_2O]}$$

6 - ثابت التوازن

ثابت التوازن هو كسر التفاعل عند توازن الجملة .
$$K = Q_{rf} = \frac{[C]_f^c \times [D]_f^d}{[A]_f^a \times [B]_f^b}$$

تنبيه صارم : يعبر كسر التفاعل ، وبالتالي ثابت التوازن عن الشكل الذي تكتب به معادلة التفاعل الكيميائي .



فإذا كان ثابت التوازن هو K_1 ، فإن ثابت التوازن للتفاعل : $CH_3COO^- + NH_4^+ = CH_3COOH + NH_3$

هو $K_2 = \frac{1}{K_1}$

ثابت التوازن لا يتأثر بكمية مادة المتفاعلات ، لكن يتأثر بدرجة الحرارة .

أسئلة قصيرة من أجل استيعاب الدرس

الأحماض والأسس

- 1 - اكتب تعريف حمض وتعريف أساس حسب برونشتد ، ثم تذكر تعريفين آخرين للأحماض والأسس (السنة الثانية) .
- 2 - ما المقصود بثنائية أساس / حمض ؟
- 3 - اكتب الثنائيتين أساس / حمض الخاصتين بالماء .
- 4 - اكتب معادلة تفاعل حمض الميثانويك مع الماء ومعادلة تفاعل غاز النشادر مع الماء .

pH محلول مائي

أجب بصحيح أو خطأ

- 1 - pH محلول مائي يعبر عن تركيز شوارد الأوكسونيوم في المحلول .
- 2 - يتعلق pH محلول مائي بدرجة حرارة المحلول .
- 3 - العلاقة بين pH محلول و $[H_3O^+]$ هي $pH = \log [H_3O^+]$
- 4 - كلما كان محلول مائي أكثر حموضة كلما كان pH هذا المحلول أقل .
- 5 - عندما نمزج محلولاً مائياً لحمض قوي تنقص قيمة pH هذا المحلول .
- 6 - يملك محلول مائي أساسي pH أصغر من 7 .

نسبة تقدم تحول كيميائي

- 1 - ما المقصود بالتقدم النهائي والتقدم الأعظمي لتحول كيميائي ؟
- 2 - اذكر طريقتين لتحديد التقدم النهائي ، واذكر في كل طريقة شرط تطبيقها .
- 3 - عرف نسبة التقدم النهائي لتحول كيميائي .
- 4 - ما هي العلاقة بين x_f و x_{max} في حالة تحول تام ، ثم في تحول غير تام ؟
- 5 - هل يتعلق التقدم النهائي لتحول كيميائي بكمية المادة الابتدائية للمتفاعلات ؟

كسر التفاعل

- 1 - اكتب عبارة كسر التفاعل للتحويل الكيميائي التالي :
$$\text{CN}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{HCN}_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$$
- 2 - ما هو شرط أن لا يظهر تركيز فرد كيميائي في عبارة Q_r ؟
- 3 - هل قيمة Q_r تتغير خلال تطوّر التحوّل الكيميائي ؟
- 4 - كسرا التفاعل للتفاعل المباشر والتفاعل العكسي ، هل هما متناظران أم متعاكسان ؟

التوازن الكيميائي

- 1 - متى نقول عن جملة أنها في حالة التوازن ؟
- 2 - كيف نبرّر بقاء جملة في حالة التوازن ؟
- 3 - عرّف ثابت التوازن .
- 4 - هل يتعلق ثابت التوازن بكمية المادة الابتدائية للمتفاعلات ؟
- 5 - بماذا يتعلق ثابت التوازن ؟

الأجوبة

الأحماض والأسس

- 1 - 2 - 3 (ارجع للدرس و اكتب الأجوبة قلت لك اكتب الأجوبة !! معناه تأخذ قلما وتكتب الأجوبة)
- 4 - $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ، $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

pH محلول مائي

- 1 - صحيح (كلما كان pH أكبر كلما كان تركيز شوارد الألكسونيوم أصغر ، والعكس)
- 2 - صحيح (كلما ارتفعت درجة حرارة الماء إزداد تشرده ، وبالتالي ارتفاع تركيز شوارد الهيدرونيوم ، فيتبعه انخفاض في الـ pH)
- 3 - خطأ (العلاقة هي $\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+]$)
- 4 - صحيح (انظر للعلاقة العكسية بين الـ pH وتركيز الهيدرونيوم)
- 5 - خطأ (عندما نمّد المحلول ينقص تركيز الهيدرونيوم ، وبالتالي يزداد الـ pH) قلنا في السؤال : حمض قوي ، لأن في المحلول المائي لحمض قوي لا تتغير كمية مادة الهيدرونيوم عندما نمّده ، على عكس الحمض الضعيف .
- 6 - خطأ (pH محلول مائي أساسي يكون أكبر من 7) .

نسبة تقدم تحوّل كيميائي

- 1 - (ارجع للدرس و اكتب الجواب ... هل سمعتني ؟؟)
- 2 - الطريقة الأولى : قياس ناقليّة المحلول في نهاية التفاعل واستنتاج كمية مادة أحد النواتج .
شرط التطبيق : يجب أن يكون على الأقل فرد كيميائي شاردي في المزيج .
الطريقة الثانية : قياس pH المزيج في نهاية التفاعل .
شرط التطبيق : يجب أن يحتوي المزيج المتفاعل على شاردة الهيدرونيوم .
- 3 - هي النسبة بين التقدم النهائي والتقدم الأعظمي عند نهاية التفاعل .

- 4 - في حالة تفاعل تام يكون : $x_f = x_{\max}$ ، أما في حالة تفاعل غير تام يكون : $x_f < x_{\max}$
- 5 - كلما أكثرنا من كمية المادة لأحد المتفاعلات كلما ازدادت نسبة التقدم النهائي للتحويل الكيميائي .

كسر التفاعل

$$K = \frac{[HCN]_f \times [OH^-]_f}{[CN^-]_f} \quad - 1$$

- 2- الشرط هو أن لا يكون عبارة عن جسم صلب أو الماء في محلول مائي أو راسب أو غاز غير منحل .
- 3 - نعم قيمة Q_r تتغير خلال التحويل لأن تراكيز الأفراد الكيميائية تتغير .
- 4 - كسرا التفاعل للتفاعل المباشر والتفاعل العكسي متعاكسان ، أي أحدهما يساوي مقلوب الآخر .

التوازن الكيميائي

- 1 - عندما تصل إلى حالتها النهائية وتتواجد فيها المتفاعلات والنواتج .
- 2 - نبرر بقاء جملة في حالة التوازن بوجود تحويلين متعاكسين بسرعتين متساويتين .
- 3 - هو عدد حقيقي موجب يعبر عن الشكل الذي كُتبت به المعادلة الكيميائية ويعبر عن حالة الجملة في نهاية التفاعل ويساوي النسبة بين جداء تراكيز الأفراد المكتوبة على اليمين وجداء تراكيز الأفراد المكتوبة على اليسار .
- 4 - ثابت التوازن لا يتعلق بكمية المادة الابتدائية للمتفاعلات .
- 5 - ثابت التوازن يتعلق بدرجة الحرارة فقط .