

الوحدة 04 : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن

تعريف الحمض والأساس (حسب برونستد و لوري)		
$AH \rightarrow A^- + H^+$	هو كل فرد كيميائي بإمكانه فقد (التخلي) بروتون (H^+) أو أكثر خلال تحول كيميائي.	الحمض (Acide)
$B + H^+ \rightarrow BH^+$	هو كل فرد كيميائي بإمكانه كسب (التقاط) بروتون (H^+) أو أكثر خلال تحول كيميائي.	الأساس (Base)
تفاعل حمض - أساس		
التفاعلات (أساس/حمض)		
لكل حمض أساسه المرافق و لكل أساس حمضه المرافق تتمذج بالثنائية (أساس / حمض).		
$AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$	انحلال الحمض في الماء يعطي شوارد الهيدرونيوم أو الأكسونيوم H_3O^+	الحمض الحمضي
$B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$	انحلال الأساس في الماء يعطي شوارد الهيدروكسيد OH^-	الحمض الأساسي
$[H_3O^+] > [OH^-]$	محلول يمتاز بوجود شوارد H_3O^+ بكمية أكبر من شوارد OH^-	محلول حامضي
$[H_3O^+] < [OH^-]$	محلول يمتاز بوجود شوارد OH^- بكمية أكبر من شوارد H_3O^+	محلول أساسي
$[H_3O^+] = [OH^-]$	محلول يمتاز بوجود شوارد OH^- بكمية مساوية لشوارد H_3O^+	محلول معتدل
$[H_3O^+] = C_0$ (حيث C_0 التركيز الابتدائي للمحلول)	يكون انحلال الحمض في الماء كلياً (تفاعل تام).	الحمض القوي
$[H_3O^+] < C_0$	يكون انحلال الحمض في الماء جزئياً (تفاعل غير تام أو محدود).	الحمض الضعيف
$[OH^-] = C_0$	يكون انحلال الأساس في الماء كلياً (تفاعل تام).	الأساس القوي
$[OH^-] < C_0$	يكون انحلال الأساس في الماء جزئياً (تفاعل غير تام أو محدود).	الأساس الضعيف

نسبة التقدم النهائي τ_f				
هو التقدم الملاحظ عند توقف تطور حالة الجملة الكيميائية (قيمة التقدم عند انتهاء التفاعل).				
هو التقدم الذي من أجله يتوقف التفاعل بانتهاء أحد المتفاعلات - استهلاك المتفاعل الخد كلياً -				
نسبة التقدم النهائي	نسبة التقدم في اللحظة t	تفاعل الحمض مع الماء	تفاعل الأساس مع الماء	
$\tau_f = \frac{X_f}{X_{max}}$	$\tau = \frac{X}{X_{max}}$	$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C}$	$\tau_f = \frac{[OH^-]_f}{C}$	التفاعل التام $\tau_f = 1 \{ \tau_f = 100\% \}$
				التفاعل الغير التام $\tau_f < 1 \{ \tau_f < 100\% \}$
ملاحظة: τ_f تتعلق بالحالة الابتدائية للجملة (كمية المادة الابتدائية للمتفاعلات) ولا تتعلق بالحالة النهائية.				
- إذا مددنا أساساً ضعيفاً أو حمضاً ضعيفاً تزداد نسبة التقدم النهائي، أي τ_f تتناسب عكساً مع التركيز المولي للحمض أو الأساس.				

كسر التفاعل Qr وثابت التوازن K للمعادلة $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$		
كسر التفاعل Qr : كسر التفاعل في اللحظة t	ثابت التوازن K : هو كسر التفاعل النهائي أي في اللحظة t_f	
$Qr = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$	$Qr_f = K = \frac{[C]_f^\gamma [D]_f^\delta}{[A]_f^\alpha [B]_f^\beta}$	
ملاحظة:		
- لا يدخل في عبارة كسر التفاعل كل نوع كيميائي غاز أو صلب أو ماء بزيادة في المحلول المائي أو الشوارد الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ في المحلول الحمضي المركز يعطى التركيز في هاته الحالات $\{ [C] = 1 \text{ mol/l} \}$.		
- في نهاية التفاعل التام لا معنى لكسر التفاعل و ثابت التوازن (لا يوجد توازن في حالة تحول كيميائي تام لأن المتفاعلات لا تكون موجودة).		
- لا يتعلق كسر التفاعل Qr بالتركيب المزيج الابتدائي للأفراد الكيميائية المنحلة (تراكيز المتفاعلات) و لكن يتعلق بدرجة الحرارة.		
- خلال التحول الكيميائي يتغير التقدم (من 0 إلى X_f) يعني كسر التفاعل Qr يتغير (من Qr_i إلى Qr_f).		
حالة التوازن لجملة كيميائية تصل جملة كيميائية لحالة التوازن إذا كانت المتفاعلات والنواتج متواجدة في الحالة النهائية بكميات ثابتة .		
- عند حالة التوازن يتوقف التفاعل ظاهرياً فقط، لكن على المستوى الجوهري لا يتوقف بل يكون محلّ تفاعلين بحيث كلما تتكون كمية من النواتج تحطم بالتفاعل المعاكس إلى نواتج (إذا كان التفاعل عكوس فهو حتماً سيكون غير تام). نسمي هذا التوازن الكيميائي ديناميكي .		

علاقة نسبة التقدم النهائي τ_f بثابت التوازن K	في تفاعل الحمض مع أساس للثنائيتين (A_1/B_1) و (A_2/B_2) يعطى ثابت التوازن:
$K = \frac{\tau_f^2}{1 - \tau_f} C$	$K = \frac{PK_{a1}}{PK_{a2}} = 10^{PK_{a2} - PK_{a1}}$

الوحدة 04 : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن

K_e الجداء الشاردي للماء (في المحاليل المائية)	P_H المحاليل المائية
$2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$: يتفكك الماء ذاتيا وفق المعادلة التالية : $K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-P_{K_e}}$ يعطى : $P_{K_e} = -\log K_e$ يعطى : $P_{K_e} = 14$ و $K_e = 10^{-14}$ يعطى : في درجة حرارة $25^\circ C$	- من أجل المحاليل الممددة (المخففة) حيث $[H_3O^+] \leq 5 \cdot 10^{-2}$ $[H_3O^+] = 10^{-P_H}$ يعطى : $P_H = -\log [H_3O^+]$ يعطى : P_H كلما تناقص $[H_3O^+]$ والعكس صحيح. - من أجل قياس P_H محلول يمكن استعمال جهاز قياس الـ P_H متر (إذا تطلب القياس دقة) أو ورق الـ P_H أو كاشف ملون (إذا كان القياس لا يتطلب دقة).

سلم الـ P_H في المحاليل المائية عند درجة كيميائية		
محاليل أساسية	محاليل معتدلة	محاليل حامضية
$[H_3O^+] < [OH^-]$	$[H_3O^+] = [OH^-]$	$[H_3O^+] > [OH^-]$
$P_H > \frac{1}{2} P_{K_e}$	$P_H = \frac{1}{2} P_{K_e}$	$P_H < \frac{1}{2} P_{K_e}$

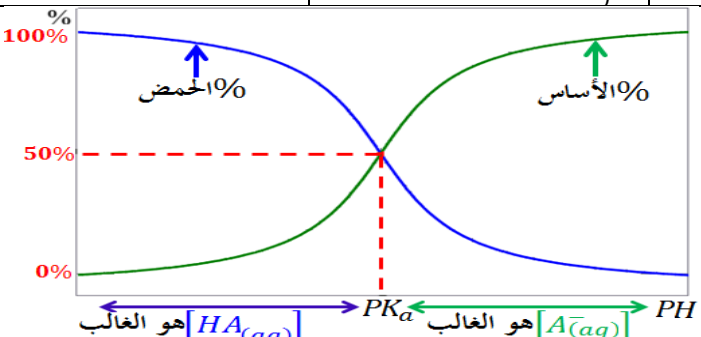
علاقة الـ P_H و P_{K_e}

$$P_H = \frac{1}{2} P_{K_e}$$

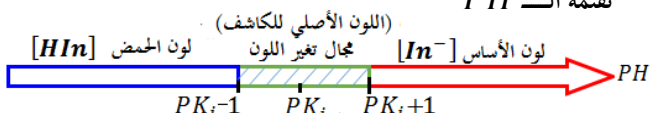
ثابت الحموضة K_a

- للتمييز بين الأحماض الضعيفة فيما بينها والتمييز بين الأسس الضعيفة فيما بينها نعرف مقدار كيميائي ندعوه بثابت الحموضة K_a ، (يتعلق بدرجة حرارة المحلول المائي). $K_a = \frac{[H_3O^+]_f [A^-]_f}{[HA]_f} = 10^{-P_{K_a}} = K$ $P_{K_a} = -\log K_a$	
- يكون الحمض أقوى كلما K_a أكبر و P_{K_a} أقل - يكون الحمض أقل قوة كلما كان K_a أقل و P_{K_a} أكبر - يكون الأساس أقوى كلما كان K_a أقل و P_{K_a} أكبر - يكون الأساس أقل قوة كلما كان K_a أكبر و P_{K_a} أقل	عندما يكون الماء أساسا (H_3O^+/H_2O) $P_{K_a} = 0$, $K_a = 1$ عندما يكون الماء حمضا (H_2O/OH^-) $P_{K_a} = 14$, $K_a = 10^{-14}$
علاقة الـ P_H و P_{K_a} : $P_H = P_{K_a} + \log \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f}$	

مجالات تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية لثنائية

$P_H < P_{K_a}$	$[أساس]_f > [حمض]_f$	- يتغلب الحمض على الأساس (صفة حامضية غالبية أو سائدة) عندما يكون
$P_H > P_{K_a}$	$[أساس]_f < [حمض]_f$	- يتغلب الأساس على حمضه المرافق (صفة أساسية غالبية أو سائدة) عندما يكون
$P_H = P_{K_a}$	$[أساس]_f = [حمض]_f$	- لا يكون أحد من الحمض والأساس غالبا (لا توجد صفة غالبية أو سائدة) عندما يكون
		مخطط الصفة الغالبة : لدراسة الصفة الغالبة، يستعمل مخطط الصفة الغالبة الذي يبرز تطور النسبتين المتوالتين للصفة الحامضية والصفة الأساسية بدلالة الـ P_H . نسبة الأساس في المحلول: $\% \text{الأساس} = \frac{[أساس]_f}{[أساس]_f + [حمض]_f} \times 100$ نسبة الحمض في المحلول: $\% \text{الحمض} = \frac{[حمض]_f}{[أساس]_f + [حمض]_f} \times 100$
عند تقاطع المنحنيين $[\% \text{الأساس} = \% \text{الحمض} = 50\%]$ وهذا يعني $[أساس]_f = [حمض]_f$ أي $P_H = P_{K_a}$ والمعايرة في هذه النقطة بلغت نصف التكافؤ.		

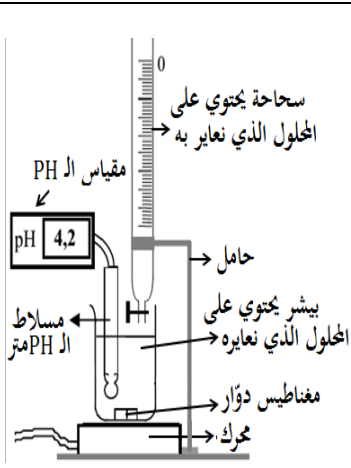
الكاشف الملون

- الكاشف الملون عبارة عن ثنائية (أساس/حمض) حيث الصفة الحمضية والصفة الأساسية ليس لها نفس اللون ونرمز لثنائية بـ: (HIn/In^-) . - معادلة تفاعل الكاشف الملون مع الماء: $HIn + H_2O \rightarrow H_3O^+ + In^-$ ثابت الحموضة لثنائية (HIn/In^-) نرمز له بـ K_i $P_H = P_{K_i} + \log \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f}$ $K_i = \frac{[H_3O^+]_f [In^-]_f}{[HIn]_f}$ - أفضل كاشف للمعايرة هو الذي يشمل نقطة التكافؤ.	
- إن لون محلول الكاشف يتعلق بالنسبة $R = \log \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f}$ وبالتالي نقمة الـ P_H 	

الوحدة 04 : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن

المعيارية (معايرة PH المترية)

المعيارية: هي عملية كيميائية تحدث بين الأنواع الكيميائية، الهدف منها تحديد تركيز مجهول، توجد عدة أنواع من المعيارية منها معايرة الأحماض والأسس.



البروتوكول التجريبي : نأخذ السحاحة بالحللول المعايير ويكون إما حمض قوي أو أساس قوي (وليكن أساس مثلاً) تركيزه C_b .

- نأخذ حجم معين V_a من محلول معايير تركيزه مجهول C_a (محلول حمضي مثلاً).

- نبدأ عملية المعايرة وذلك بفتح الصنبور، من أجل كل حجم V_b مسكوب من السحاحة نقرأ قيمة الـ PH الموافقة

نسجل النتائج في الجدول ثم نرسم المنحنى $PH = f(V_b)$

نقطة التكافؤ : تسمى نقطة التكافؤ كذلك نقطة التعديل لأن $\langle PH = 7 \rangle$

- عند التكافؤ يتحقق قانون التكافؤ $C_a V_a = C_b V_{bE}$ حيث V_{bE} : حجم المحلول المسكوب عند التكافؤ.

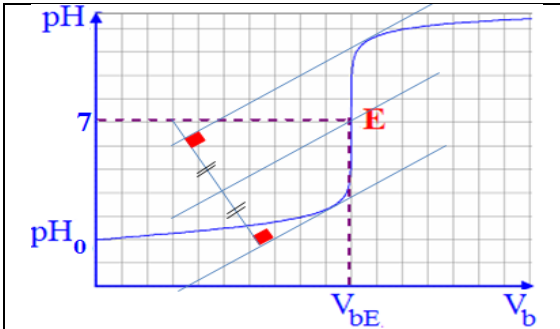
- عند التكافؤ يكون التفاعل المنمذج للمعايرة في الشروط الستوكيومترية.

تحديد نقطة التكافؤ : يمكن تحديد نقطة التكافؤ بعدة طرق :

طريقة المحاسبات	طريقة اللونية	طريقة قياس الناقلية	طريقة المشتق $g(V_b) = \frac{dPH}{dV}$
-----------------	---------------	---------------------	--

نقطة نصف التكافؤ : في هذه النقطة تختفي نصف كمية الأساس أو الحمض الابتدائية وذلك عند إضافة نصف الحجم اللازم للتعديل $V_{bE2} = \frac{V_{bE}}{2}$.

أنواع المعايرات



• معايرة حمض قوي بأساس قوي

- مثلاً : معايرة حمض كلور الماء (H_3O^+, Cl^-) بهيدروكسيد الصوديوم (Na^+, OH^-) .

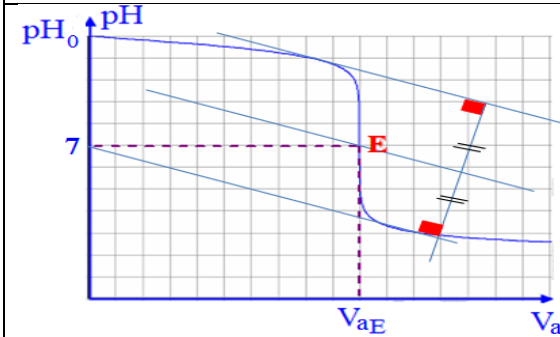
- المعادلة : $(H_3O^+, Cl^-) + (Na^+, OH^-) \rightarrow 2H_2O + (Na^+, Cl^-)$

- التركيز المولي للحمض : $C_a = 10^{-PH_0}$

- عند التكافؤ E : $C_a V_a = C_b V_{bE}$

$$[Cl^-] = \frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}}$$

$$[Na^+] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_{bE}}$$



• معايرة أساس قوي بحمض قوي

- مثلاً : $(H_3O^+, Cl^-) \rightarrow (Na^+, OH^-)$

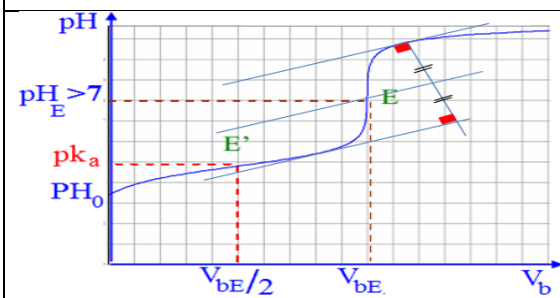
- المعادلة : $(H_3O^+, Cl^-) + (Na^+, OH^-) \rightarrow 2H_2O + (Na^+, Cl^-)$

- التركيز المولي للأساس : $C_b = 10^{PH_0-14}$

- عند التكافؤ E : $C_a V_{aE} = C_b V_b$

$$[Na^+] = \frac{C_a V_{aE}}{V_{aE} + V_b}$$

$$[Cl^-] = \frac{C_b V_b}{V_{aE} + V_b}$$



• معايرة حمض ضعيف بأساس قوي

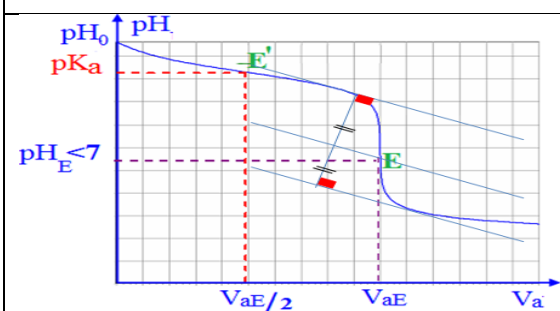
- مثلاً : معايرة حمض الخل CH_3COOH بالـ (Na^+, OH^-)

- المعادلة : $CH_3COOH + (Na^+, OH^-) \rightarrow H_2O + (Na^+, CH_3COO^-)$

- $C_a \neq 10^{-PH_0}$

- عند التكافؤ E : $C_a V_a = C_b V_{bE}$

- عند نقطة نصف التكافؤ E' : $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$



• معايرة أساس ضعيف بحمض قوي

- مثلاً : $(H_3O^+, Cl^-) \rightarrow NH_3$

- المعادلة : $(H_3O^+, Cl^-) + NH_3 \rightarrow H_2O + (NH_4^+, Cl^-)$

- $C_a \neq 10^{PH_0-14}$

- عند التكافؤ E : $C_a V_{aE} = C_b V_b$

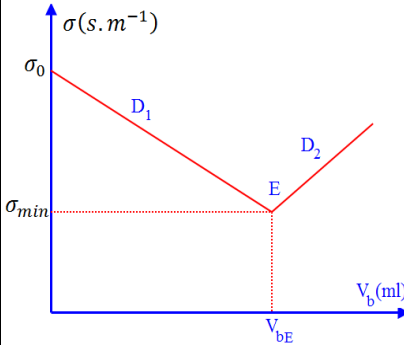
- عند نقطة نصف التكافؤ E' : $[NH_3] = [NH_4^+]$

- نحسب تراكيز الأفراد الكيميائية في كل نقطة باستعمال جدول التقدم.

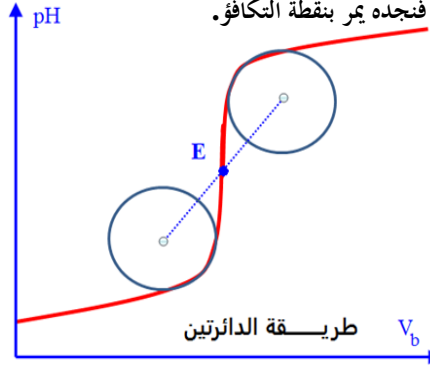
الوحدة 04 : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن

طرق تحديد نقطة التكافؤ

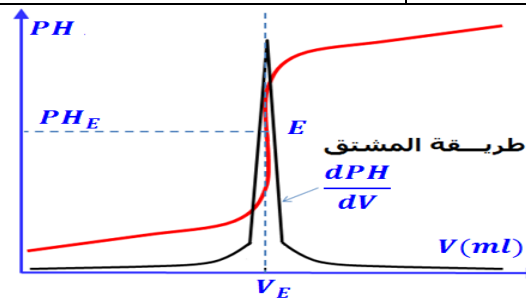
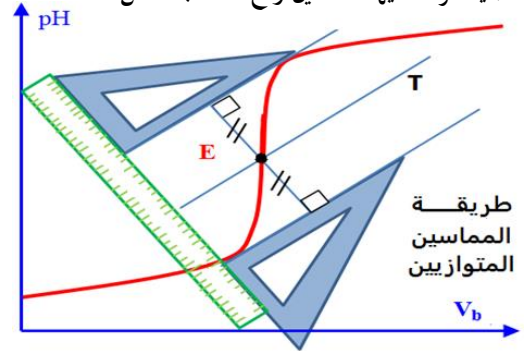
- طريقة قياس الناقلية يمكن استعمال الناقلية النوعية σ للمزيج من أجل قيمة الحجم المسكوب في كل لحظة، بعد رسم المنحنى $\sigma = f(V)$ نستنتج V_E .



- طريقة الدائرتين: نرسم دائرتان تماس القوسين اللذين يشكلهما البين على الجاني نقطة الانعطاف ثم نصل بواسطة خط بين مركزيهما فنجده يمر بنقطة التكافؤ.



- طريقة المماسين المتوازيين: أينما رسمنا المماسين، المهم في نقطتين على جانبي نقطة انعطاف البين، والتي لا نعرفها بدقة مسبقا نجد دائما المستقيم (T) يمر بنقطة التكافؤ E. بحيث رسمنا فيها المماسين ومع ذلك نجد نفس النقطة E.



- طريقة المشتق: رياضيا لما نرسم بيان دالة وتكون هذه الدالة تحتوي على نقطة انعطاف (قيمة حدية)، أي النقطة التي نجد فاصلتها بعدم المشتق الثاني، ثم نرسم بيان مشتق هذه الدالة، نجد أن بيان المشتق يمر بنهاية حدية لها نفس فاصلة نقطة انعطاف الدالة، بالنسبة لنا الدالة $PH = f(V)$ ونقطة الانعطاف هي نقطة التكافؤ E ومشتق الدالة هو $g(V) = \frac{dPH}{dV}$. ملاحظة: هذه الطريقة تحدد فقط فاصلة نقطة التكافؤ، أي الحجم المضاف من الحمض أو الأساس عند التكافؤ.

الكاشف	K_i	PK_i	مجال تحول ال PH	الوسط الحامضي	الوسط المعتدل	الوسط الأساسي
الهليانثين	1.8×10^{-4}	3.74	3.1 - 4.4	وردي	برتقالي	أصفر
أحمر الميثيل	10^{-5}	5	4.2 - 6.2	أحمر	برتقالي	أصفر
عباد الشمس		5.2	5 - 8	أحمر	بنفسجي	أزرق
أزرق البروموتيمول	1.6×10^{-7}	6.8	6.2 - 7.6	أصفر	أخضر	أزرق
الفينول فتالين	2×10^{-10}	9.7	8.2 - 10	عديم اللون	عديم اللون	أحمر قرميدي

بعض الكواشف الملونة ومميزاتها
إن تحديد نقطة التكافؤ بواسطة
كاشف ملون تكون دقيقة