ملخص: تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن

• الأحماض والأسس حسب برونشتد:

١ الحمض:
كل فرد كيميائي قادر على فقد بروتون (H^+) أو أكثر خلال تحول كيميائي.

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

الثنائية: (أساس / حمض) (HA / A^-).

٢ الأساس:
كل فرد كيميائي قادر على اكتساب بروتون (H^+) أو أكثر خلال تحول كيميائي.

$$B + H_2O = BH^+ + OH^-$$

الثنائية: (أساس / حمض) (BH^+ / B).

---

١ الحمض أو الأساس القوي:
الذي يكون تفككه كلي في الماء.

١ الحمض أو الأساس الضعيف:
هو الذي يكون تفككه جزئي في الماء.

- الخاصية المتذبذبة للماء H_2O:
الماء يلعب دور حمض وأساس

* الماء H_2O حمض:

$$\underbrace{H_2O}_{\text{حمض}} = \underbrace{OH^-}_{\text{أساس مرافق}} + H^+ \quad (H_2O / OH^-)$$

* الماء H_2O أساس:

$$\underbrace{H_2O}_{\text{أساس}} + H^+ = \underbrace{H_3O^+}_{\text{حمض مرافق}} \quad (H_3O^+ / H_2O).$$

• الجداء الشاردي للماء K_e:

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} = 10^{-pK_e}$$

(هيدرونيوم، هيدروكسيد)

• الـ pH: محلول مائي ممدد.

pH محلول مائي ممدد مقدار يعرف بالعلاقة:

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad \ldots (*)$$

من (*) نحسب $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad (mol/L)$$

- يمكن تعيين pH محلول مائي، من خلال:
  - الكواشف الملونة.
  - ورق الـ pH.
  - جهاز الـ pH - متر (الأكثر دقة).

لـ المحلول الحمضي:
$[H_3O^+] > 10^{-7} \Leftarrow [H_3O^+] > [OH^-]$ ومنه: $pH < 7 \Leftarrow$

لـ المحلول القاعدي:
$[H_3O^+] < 10^{-7} \Leftarrow [OH^-] > [H_3O^+]$ ومنه: $pH > 7 \Leftarrow$

لـ المحلول المحتدل:
$[H_3O^+] = 10^{-7} \Leftarrow [H_3O^+] = [OH^-]$ ومنه: $pH = 7 \Leftarrow$

علاقة مهمة:

من الجداء الشاردي للماء:

$$K_e = [H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-pH}}$$

ومنه: $[OH^-] = 10^{pH-14}$ (mol/L)

$pH = 14 + \log [OH^-]$

لدينا: $pH = -\log [H_3O^+]$ (1) ومن الجداء الشاردي للماء:

$$K_e = [OH^-] \cdot [H_3O^+] = 10^{-14}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} \quad \ldots (*)$$

نعوض (*) في (1):

$$pH = -\log \left(\frac{K_e}{[OH^-]} \right)$$

$$pH = \log \left(\frac{[OH^-]}{K_e} \right)$$

$$pH = \log [OH^-] - \log 10^{-14}$$

ومنه:

$$pH = \log [OH^-] + 14$$

DZEDUCATIVE.COM

• النسبة النهائية لتقدم التفاعل τ_f:

النسبة النهائية لتقدم التفاعل τ_f هو تقدم التفاعل عند توقف تطور المجلة الكيميائية (تجريبية)

التقدم الأعظمي x_{max}: هو تقدم التفاعل عند اختفاء المتفاعل المحد (نظرية)

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

- $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]}{C_A} = \frac{10^{-pH}}{C_A}$:لحمض

- $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[OH^-]}{C_B} = \frac{10^{pH-14}}{C_B}$:أساس

إذا كان:

- $\tau_f = 1$ فإن: الحمض أو الأساس قوي ومنه التفاعل تام $x_{max} = x_f$
  $[H_3O^+] = C_A$
  $[OH^-] = C_B$
- $\tau_f < 1$ فإن الحمض أو الأساس ضعيف والتفاعل غير تام $x_f < x_{max}$
  $[H_3O^+]_f < C_A$
  $[OH^-]_f < C_B$

ملحوظة مهمة:

- إذا مددنا حمض أو أساس تزداد نسبة τ_f (τ_f تتناسب عكسا مع التركيز)

- في حالة حمض قوي: $[H_3O^+]_f = C$
  في حالة أساس قوي: $[OH^-]_f = C$

• كسر التفاعل Q_{rf}:

$$aA + bB = cC + dD$$

$$Q_{rf} = \frac{[C]_f^c \cdot [D]_f^d}{[A]_f^a \cdot [B]_f^b}$$

[جداء تراكيز النواتج] / [جداء تراكيز المتفاعلات]

- الأجسام الصلبة والغازات والماء نحسبها 1.

• ثابت التوازن K:

$$K = Q_{rf}$$

$K > 10^7$ التفاعل تام، $K < 10^{-4}$ التفاعل غير تام

- لا يتعلق بالتراكيز المولية الإبتدائية
- يتغير بدرجة حرارة.

• ثابت الحموضة K_a للثنائية:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_f \cdot [\text{الأساس}]_f}{[\text{الحمض}]_f}$$

ملحوظة مهمة:

الحمض: $K_a = \frac{[H_3O^+]_f [A^-]_f}{[AH]_f}$

ومنه: $K_a = K$

الأساس: $K_a = \frac{[H_3O^+]_f [B]_f}{[BH^+]_f} \times \frac{[OH^-]}{[OH^-]}$

$K_a = \frac{K_e}{K}$ (خلال أساس ضعيف)

العلاقة بين K_e و K و K_a.

$K = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-pK_a}}{10^{-pK_a}} = (10^{-pK_a + pK_a})$

نقدر نحسبها بهاذ الطريقة

• صيغة الحمض:

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

- $[H_3O^+] = [A^-] = 10^{-pH} = \tau_f \cdot C_A$
- $[AH] = \frac{C_A V - x_f}{V} = \frac{C_A V}{V} - \frac{x_f}{V} = C_A - \frac{x_f}{V}$
  $= C_A - [H_3O^+] = C_A - 10^{-pH} = C_A - \tau_f \cdot C_A$
  $= C_A(1 - \tau_f)$.

ومنه:

$$K = \frac{[H_3O^+]^2}{C_A - [H_3O^+]}$$

$$K = \frac{10^{-2pH}}{C_A - 10^{-pH}}$$

العلاقة بين τ_f و K.

$$K = \frac{\tau_f^2 \cdot C_A^2}{C_A(1 - \tau_f)} = \frac{\tau_f^2 \cdot C_A}{1 - \tau_f}$$

الأساس:

$$K = \frac{[OH^-]_f \cdot [BH^+]_f}{[B]_f} \quad \frac{[OH^-]}{C_B - [OH^-]_f}$$

$[OH^-]_f = [BH^+]_f = 10^{pH-14}$

$[B]_f = C_B - 10^{pH-14}$

DZEDUCATIVE.COM

• الثابت pKa للثنائية:

$$pKa = -\log Ka$$

$$Ka = 10^{-pKa}$$

• علاقة آنرسون (العلاقة بين pH و pKa):

- تحديد الصفة الغالبة
- حساب pH
- حساب pKa

$$pH = pKa + \log \frac{[\text{الأساس}]_f}{[\text{الحمض}]_f}$$

لإثبات هذه العلاقة:

لدينا من ثابت الحموضة:

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

بإدخال log على الطرفين:

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

بإدخال (-) على الطرفين:

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

ومنه:

$$pKa = pH - \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$$

إذن:

$$pH = pKa + \log \frac{[A]_f}{[AH]_f}$$

← مجال تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية للثنائية:

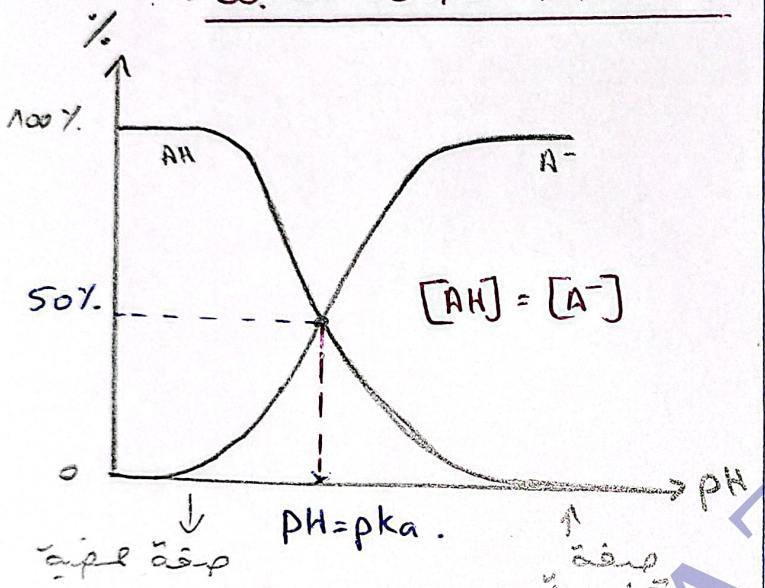
- $pH = pKa$: لا توجد صفة غالبة.
يكون $[\text{الحمض}]_f = [\text{الأساس}]_f$.
- $pH < pKa$: صفة حمضية
يكون $[\text{الحمض}]_f > [\text{الأساس}]_f$
- $pH > pKa$: صفة قاعدية "أساسية".
يكون $[\text{الحمض}]_f < [\text{الأساس}]_f$

• المقارنة بين:

حمضين ضعيفين:	أساسين ضعيفين.
pH أقل } لهما نفس التركيز.	pH أكبر } لهما نفس التركيز.
τ أكبر }	τ أكبر }
Ka أكبر } بصفة عامة	Ka أقل } بصفة عامة
pKa أقل }	pKa أكبر }

pKa ⟵ Ka

• مخطط الصفة الغالبة:



- حسب طريقة قياس الناقلية النوعية σ_f:

$$[H_3O^+] = \frac{S/m \ \sigma_f}{[\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{HO^-}]} \quad (mol/m^3)$$

(λ : $S.m^2.mol^{-1}$)

- حسب طريقة قياس الناقلية G_f

$$[H_3O^+] = \frac{S \ G_f}{K(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{HO^-})} \quad (mol/m^3)$$

(K_m : m، λ : $S.m^2.mol^{-1}$)

$$K = 10^{-pKa}.$$

DZEDUCATIVE.COM

المراجعة النّهائيّة | الوحدة 04-ج02:

"مراقبة تطوّر جملة كيميائية"

I / ملخّص شامل:

1/ دراسة تفاعل الأسترة:

• معادلة تفاعل الأسترة:

ماء + أستر = كحول + حمض كربوكسيلي

$$R-COOH + R'-OH = R-COO-R' + H_2O$$

• خصائص تفاعل الأسترة:

محدود (غير تامّ)، لا حراري، عكوس، بطيء (نُلخّصها في كلمة ملاعب)

• جدول تقدّم التّفاعل: مزيج متساوي المولات ($n_{0,\text{كحول}} = n_{0,\text{حمض}}$)

الحالة	كحول + حمض = أستر + ماء			
الحالة البدائية	n_0	n_0	0	0
الحالة الانتقالية	$n_0 - x$	$n_0 - x$	x	x
الحالة النهائية	$n_0 - x_f$	$n_0 - x_f$	x_f	x_f

1/ دراسة تفاعل الإماهة:

• معادلة تفاعل الإماهة:

كحول + حمض كربوكسيلي = ماء + أستر

$$R-COO-R' + H_2O = R-COOH + R'-OH$$

• خصائص تفاعل الإماهة:

محدود (غير تامّ)، لا حراري، عكوس، بطيء (نُلخّصها في كلمة ملاعب)

• جدول تقدّم التّفاعل: مزيج متساوي مولات ($n_{0,\text{ماء}} = n_{0,\text{أستر}}$)

المعادلة	أستر + ماء = حمض + كحول			
الحالة البدائية	n_0	n_0	0	0
الحالة الانتقالية	$n_0 - x$	$n_0 - x$	x	x
الحالة النهائية	$n_0 - x_f$	$n_0 - x_f$	x_f	x_f

DZEDUCATIVE.COM

• حساب التّقدّم النّهائي x_f:

$$x_f = n_f(\text{أستر}) \dots$$

• حساب التّقدّم النّهائي x_f:

$$x_f = n_f(\text{حمض}) \dots$$

قيمة تجريبية

• حساب التّقدّم الأعظمي x_{max}:

المزيج ستوكيومتري: $n_0 - x_{max} = 0 \Longrightarrow x_{max} = n_0$

• حساب التّقدّم الأعظمي x_{max}:

المزيج ستوكيومتري: $n_0 - x_{max} = 0 \Longrightarrow x_{max} = n_0$

قيمة نظرية

• حساب نسبة التقدّم النّهائي τ_f:

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{n_f(\text{أستر})}{n_0}$$

$\tau < 1$

• حساب نسبة التقدّم النّهائي τ_f:

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{n_f(\text{حمض})}{n_0}$$

$\tau < 1$

• حساب مردود تفاعل الأسترة r:

$$r = \tau_f \times 100 = \frac{x_f}{x_{max}} \times 100$$

كحول أوّلي (I) $\rightarrow r = 67\%$

كحول ثانوي (II) $\rightarrow r = 60\%$

كحول ثالثي (III) $\rightarrow r = 5\% - 10\%$

كحول وظيفة أ

$R_1 - CH - OH$ (مع R_2)

$R_1 - CH(R_2) - OH$

$R_1 - C(R_2)(R_3) - OH$

• المردود r يتعلّق بصنف الكحول ويتأثر بالتّركيب المولي للمزيج الابتدائي.

• حساب مردود تفاعل الأسترة r:

$$r = \tau_f \times 100 = \frac{x_f}{x_{max}} \times 100$$

كحول أوّلي (I) $\rightarrow r = 33\%$

كحول ثانوي (II) $\rightarrow r = 40\%$

كحول ثالثي (III) $\rightarrow r = 90\% - 95\%$

• المردود r يتعلّق بصنف الكحول ويتأثر بالتّركيب المولي للمزيج الابتدائي.

• عبارة كسر التّفاعل النّهائي Q_{rf} = ثابت التّوازن K:

$$K = Q_{rf} = \frac{[\text{أستر}]_f \cdot [\text{ماء}]_f}{[\text{حمض}]_f \cdot [\text{كحول}]_f} = \frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2}$$

$K = 4 \rightarrow (I)$

$K = 2,25 \rightarrow (II)$

$K < 0,01 \rightarrow (III)$

$K = \frac{x_f^2}{V^2} \Big/ \frac{(n_0 - x_f)^2}{V^2}$

• ثابت التّوازن K يتعلّق بصنف الكحول، ولا يتأثّر بالتّركيب المولي للمزيج الابتدائي.

• عبارة كسر التّفاعل النّهائي Q_{rf} = ثابت التّوازن K:

$$K = Q_{rf} = \frac{[\text{حمض}]_f \cdot [\text{كحول}]_f}{[\text{أستر}]_f \cdot [\text{ماء}]_f} = \frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2}$$

$K = 0,25 \ (I)$

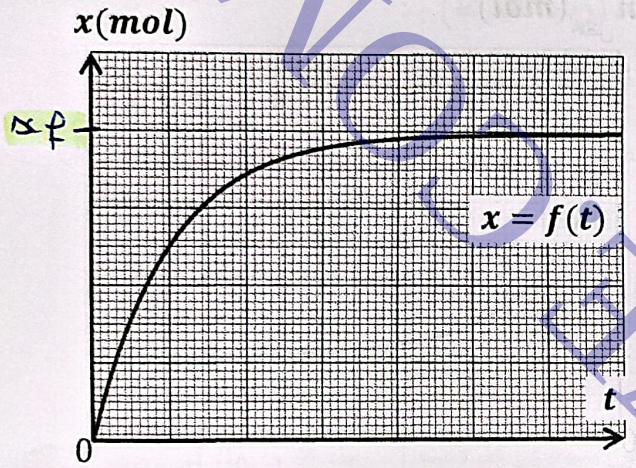
$K = 0,44 \ (II)$

$K = 81 - 361 \ (III)$

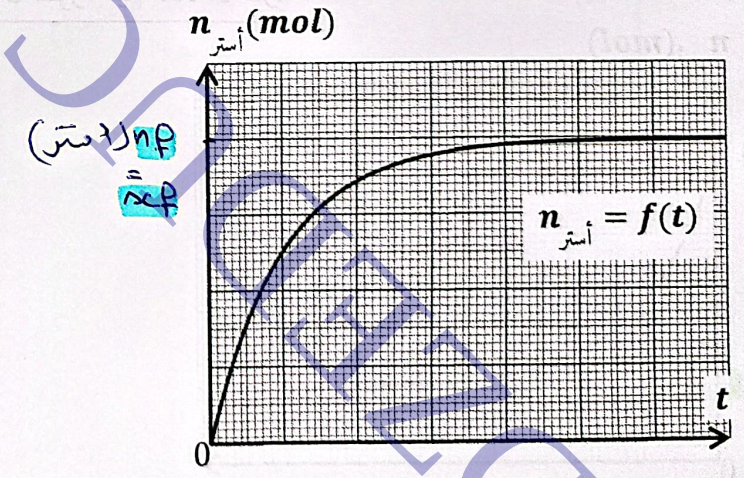
• ثابت التّوازن K يتعلّق بصنف الكحول، ولا يتأثّر بالتّركيب المولي للمزيج الابتدائي.

MOUDJAHID.DZ

• بيان تطوّر تقدّم التّفاعل:

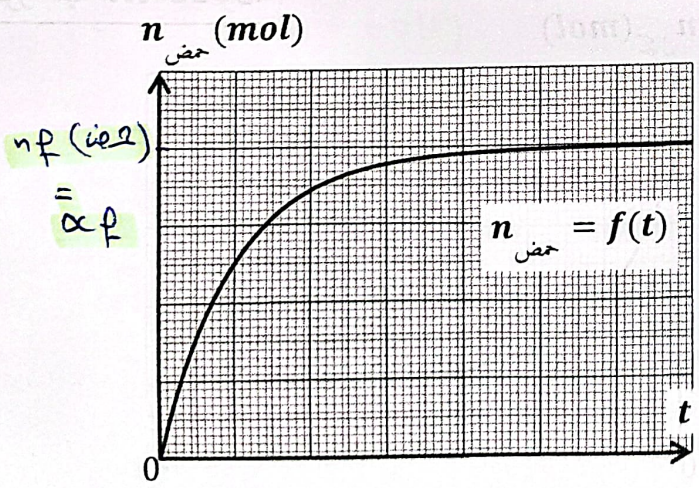


• بيان تطوّر كميّة مادّة الأستر:



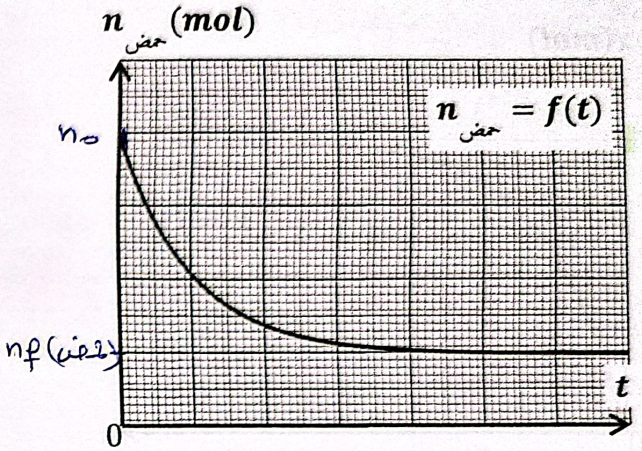
• بيان تطوّر تقدّم التّفاعل:

• بيان تطوّر كميّة مادّة الحمض:



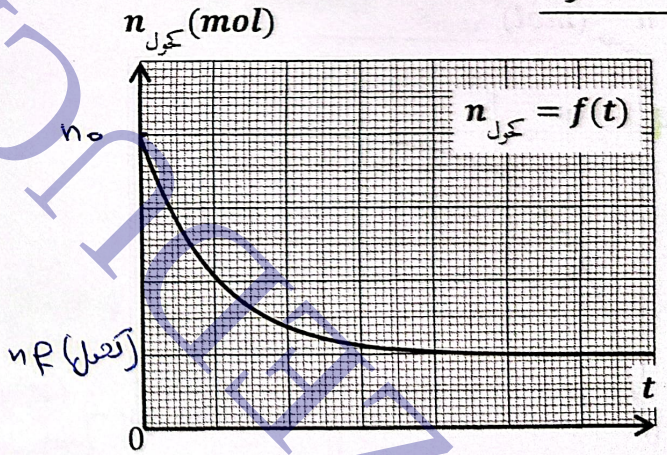
DIDACTIVE.COM

• بيان تطوّر كميّة مادّة الحمض:



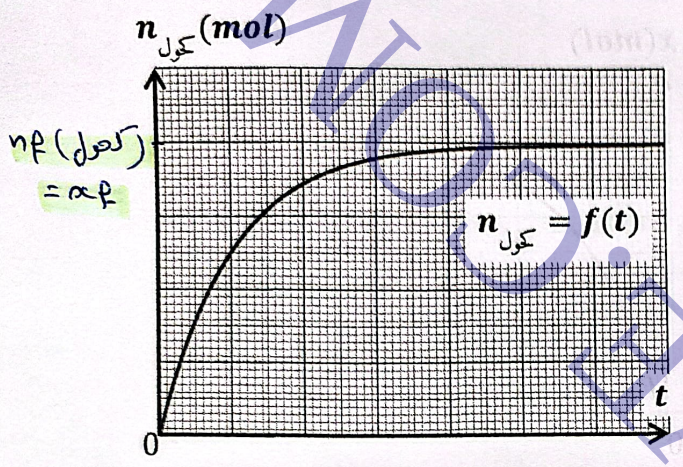
n_f(حمض) $= n_0 - x_f$ $\Rightarrow$ $x_f = n_0 - n_f$(حمض)

• بيان تطوّر كميّة مادّة الكحول:

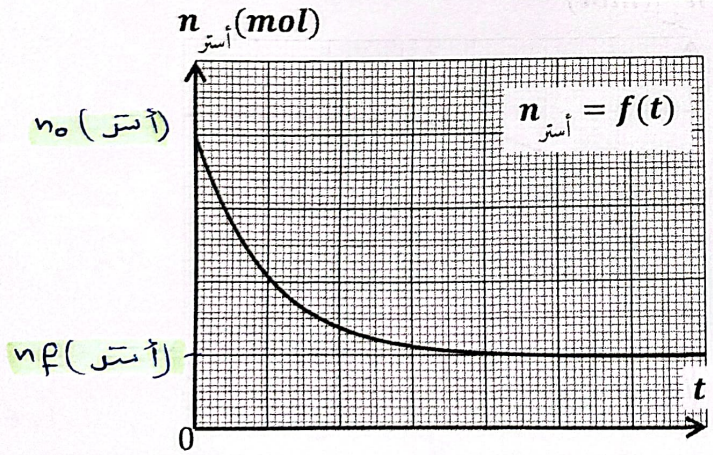


n_f(كحول) $= n_0 - x_f$ $\Rightarrow$ $x_f = n_0 - n_f$(كحول)

• بيان تطوّر كميّة مادّة الكحول:



• بيان تطوّر كميّة مادّة الأستر:



n_f(أستر) $= n_0 - x_f$ $= x_f = n_0 - n_f$(أستر)

DZ EDUCATIVE.COM

• مراقبة السّرعة:

• نسرّع تفاعل الأسترة (زيادة السّرعة) بـ:

أ/ التّسخين: وذلك لرفع درجة الحرارة.

ب/ إضافة وسيط: قطرات من حمض الكبريت المركّز $(2H^+ + SO_4^{2-})$.

• مراقبة المردود:

• نحسّن المردود (نرفع من قيمة المردود) بـ:

أ/ نزع أحد النّواتج لمنع حدوث تفاعل الإماهة.

ب/ نستعمل مزيجا غير متساوي المولات $\left(n_{0_{\text{كحول}}} \neq n_{0_{\text{حمض}}}\right)$.

• مراقبة السّرعة:

• نسرّع تفاعل الإماهة (زيادة السّرعة) بـ:

أ/ التّسخين: وذلك لرفع درجة الحرارة.

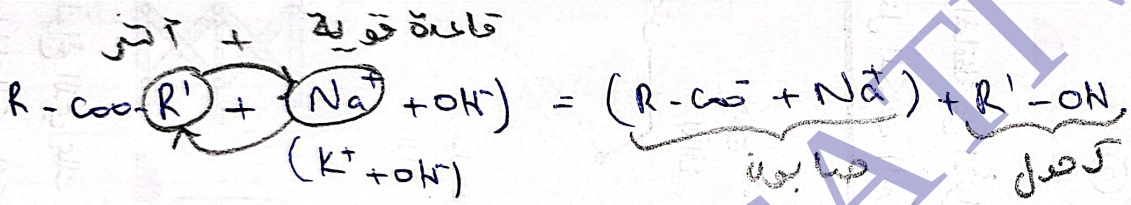
ب/ إضافة وسيط: قطرات من حمض الكبريت المركّز $(2H^+ + SO_4^{2-})$.

• مراقبة المردود:

• نحسّن المردود (نرفع من قيمة المردود) بـ:

أ/ نزع أحد النّواتج لمنع حدوث تفاعل الأسترة.

ب/ نستعمل مزيجا غير متساوي المولات $\left(n_{0_{\text{ماء}}} \neq n_{0_{\text{أستر}}}\right)$.



- تفاعل التصبن:

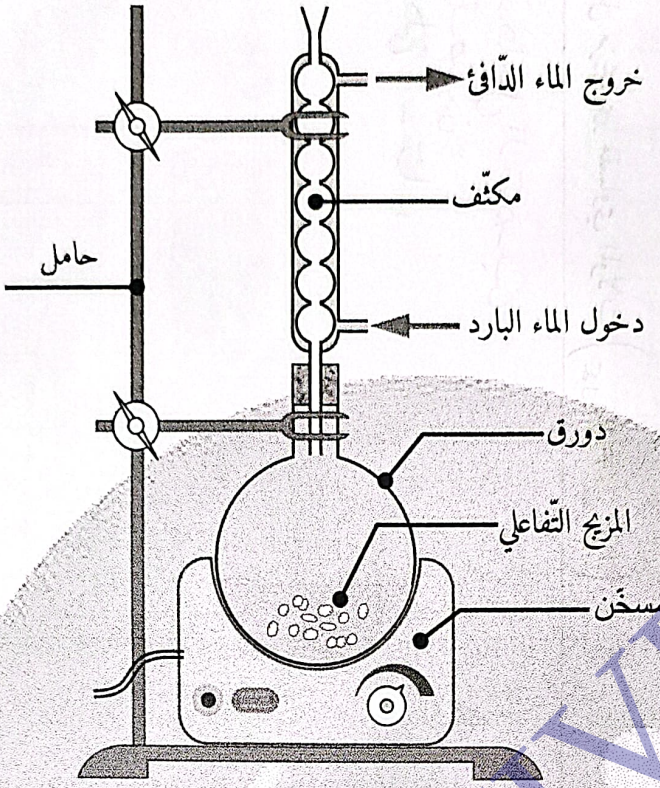
خصائص التصبن:

- بطيء - تام

DZEDUCATIVE.COM

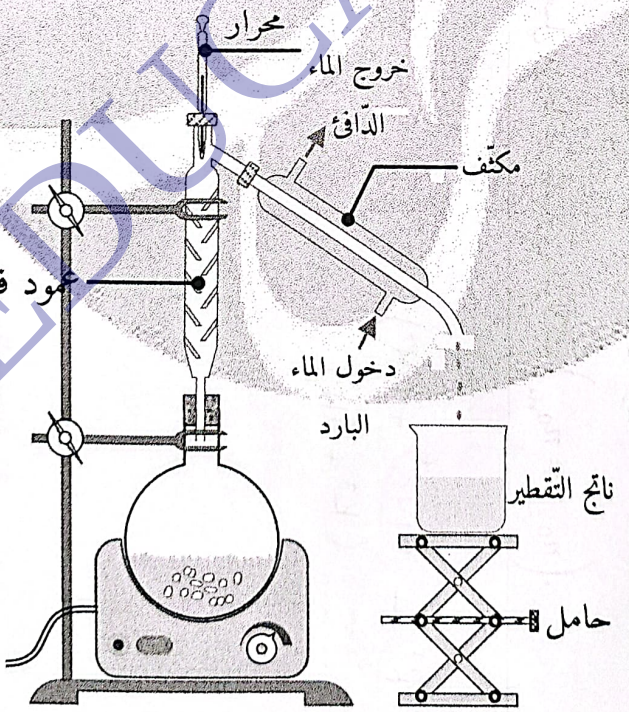
البروتوكولات التجريبية الجزء (03)

1/ تقنية التّسخين المرتدّ



الهدف منه: تسريع التّفاعل والمحافظة على الأنواع الكيميائيّة في المزيج في كل لحظة، بتكثيفها داخل المكثّف (المبرّد) وإرجاعها للمزيج.

2/ تقنية التقطير المجزّأ



الهدف منه: نزع أحد النّواتج الذي يملك أصغر درجة غليان، وجعل التّفاعل تامّ.
(تطوّر الجملة الكيميائية في الاتجاه في المباشر).

DZEDUCATIVE.COM