

## التحولات الكيميائية التي تحدث في المنحنيين . Transformation chimique s'effectuant dans les deux sens

### I \_ التفاعلات حمض \_ قاعدة ( تذكير )

#### 1 \_ المزدوجات قاعدة / حمض

تعريف :

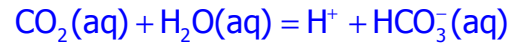
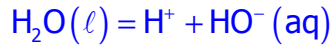
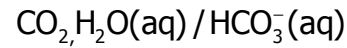
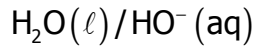
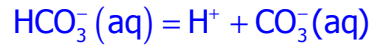
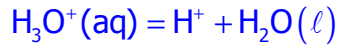
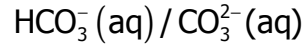
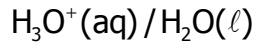
نسمي حمضا حسب برنشتد، كل نوع كيميائي قادر على فقدان بروتون  $H^+$  خلال تفاعل كيميائي .

نسمي قاعدة ، كل نوع كيميائي قادر على اكتساب بروتون  $H^+$  خلال تفاعل كيميائي .  
نعرف مزدوجة قاعدة/حمض (  $HA/A^-$  أو  $BH^+/B$  ) بنصف المعادلة حمض - قاعدة .



تمرين تطبيقي :

أكتب نصف المعادلة للمزدوجات قاعدة/حمض التالية :



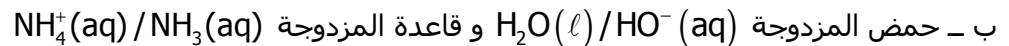
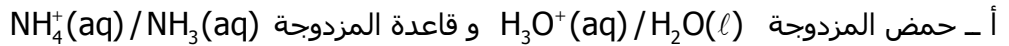
ملحوظة : يلاحظ أن  $H_2O$  و  $HCO_3^-$  تارة تتصرف كقاعدة وتارة تتصرف كحمض . لذلك نسميها أمفوليتات .

#### 2 \_ التحول حمض - قاعدة .

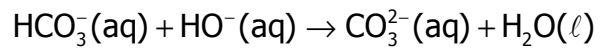
نعرف تفاعل حمض - قاعدة كل تحول كيميائي يحدث خلاله انتقال بروتونات بين النوع الحمضي والنوع القاعدي .

تمرين تطبيقي :

1 \_ أكتب معادلة التفاعل حمض - قاعدة التي يمكن أن تحدث بين :



2 \_ حدد المزدوجتان المتدخلتان في التفاعل :



### II \_ تعريف وقياس pH محلول مائي .

#### 1 \_ تعريف pH محلول مائي .

الخاصيات الحمضية أو القاعدية لمحلول ما تتعلق بتركيز الأيونات  $H_3O^+$  المتواجدة في المحلول .

$$10^{-14} \text{ mol/l} [H_3O^+] \leq 1 \text{ mol/l}$$

نلاحظ أن القيم العددية صعبة الاستعمال لكونها جد صغيرة التركيز لذ تم إدراج مقدار pH .

يعرف pH بالنسبة للمحاليل المائية ذات التراكيز الضعيفة ،  $[H_3O^+] \leq 5.10^{-2} \text{ mol/l}$  بالعلاقة

التالية :  $pH = -\log [H_3O^+]$  ، تمثل  $[H_3O^+]$  العدد الذي يقيس التركيز المولي لأيونات

الأوكسيونيوم ، ونعبر عنه بالوحدة : mol/l .

$$pH = -\log [H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$\log 10 = 1$$

$$\log 1 = 0$$

$$\log a \cdot b = \log a + \log b$$

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

$$\log 10^x = x \log 10 = x$$

$$y = 10^x \Leftrightarrow x = \log y$$

## تذكير لبعض خصائص الدالة اللوغاريتمية

تمرين تطبيقي :

تتوفر على أربعة محاليل مائية (A) و (B) و (C) و (D) تركيز أيونات الأوكسونيوم في المحلولين (A) و (B) تباعا هو :

$$[H_3O^+]_B = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol / } \ell \text{ و } [H_3O^+]_A = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol / } \ell$$

pH المحلولين (C) و (D) تباعا هو :  $pH_C = 2,8$  و  $pH_D = 8,9$  .

1 - أحسب pH المحلولين (A) و (B) .

نستعمل الآلة الحاسبة  $pH_A = 2,7$  و  $pH_B = 4,3$

2 - أحسب قيمة تركيز الأيونات  $[H_3O^+]$  في المحلولين (C) و (D) .

نستعمل الآلة الحاسبة ( $10^x$ )

$$[H_3O^+]_D \approx 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol / } \ell \text{ و } [H_3O^+]_C \approx 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol / } \ell$$

3 - كيف يتغير تركيز أيونات  $H_3O^+$  عند تزايد pH ؟

عند تزايد قيمة الـ pH يتناقص تركيز الأيونات  $H_3O^+$  ، والعكس صحيح .

البرهان :

ليكن A و B محلولان مائيان تركيزهما  $[H_3O^+]_A$  و  $[H_3O^+]_B$  بحيث أن  $[H_3O^+]_A > [H_3O^+]_B$

لدينا من المتساوية السابقة :

$$\log [H_3O^+]_A > \log [H_3O^+]_B$$

$$-\log [H_3O^+]_A < -\log [H_3O^+]_B$$

$$pH_A < pH_B$$

## 2 - قياس pH محلول مائي .

يمكن قياس pH محلول مائي من تحديد تركيز أيونات الأوكسونيوم  $[H_3O^+]$  وكذلك الحالة النهائية

لتفاعل كيميائي .

عمليا نستعمل طريقتان لقياس pH محلول مائي :

### أ - استعمال الكواشف الملونة

الكواشف الملونة مواد عضوية عند استعمالها وسط يتغير فيه تركيز أيونات الأوكسونيوم أي pH الوسط يتغير لونها بوضوح .

**تجربة :** نأخذ ثلاثة محاليل ذات pH مختلف ( $pH < 6,0$  ،  $6,0 < pH < 7,6$  ،  $pH > 7,6$ ) نلاحظ بالتتابع أن

الكاشف الملون أزرق البروموتيمول BBT يأخذ الألوان التالية : أصفر ، أخضر ، أزرق .

يسمى المجال  $[6,0 ; 7,6]$  منطقة انعطاف الكاشف الملون أزرق البروموتيمول .

ويسمى اللون الذي يأخذه المحلول في هذا المجال باللونية الحساسة ( اللون الأخضر ) .

يمكن كذلك أن نستعمل ورق pH للقياس pH وهو ورق مشبع بالكواشف الملونة حيث نغمره

في المحلول المراد قياسه ونقارن اللون الذي يظهر بسلم اللونية المرافق لورق pH .

يمكن ورق pH من تحديد قيمة pH بفارق وحدة .

### ب - استعمال pH - متر .

#### مبدأ الـ pH - متر :

يتكون الـ pH - متر من مجس يكون في غالب الأحيان عبارة عن إلكترود ، مركبة من إلكترودين

، إلكترود مرجعية ذات جهد ثابت وإلكترود للقياس .

يمكن فرق الجهد الكهربائي  $U=a-b.pH$  المقاس بين هذين الإلكترودين من قياس pH محلول مائي شريطة أن يعبر الجهاز مسبقا ليأخذ الـ pH – متر بعين الاعتبار قيمتي الوسيطين a و b . والتي تتعلق بدرجة الحرارة وبطبيعة الإلكترودين .  
تقدر دقة القياس بواسطة الـ pH – متر تقريبا ب 0,1 وحدة ، وتكون هذه الدقة من رتبة 0,05 بالنسبة للأجهزة الأكثر دقة .

### كيفية استعمال pH – متر :

– يجب قبل إنحاز أي قياس غسل الإلكتروود المركبة بالماء المقطر ومسحها بورق نشاف .  
– يجب تعبير جهاز الـ pH – متر بواسطة محلولين عبارين لهما pH معروف .  
\* الضبط الأول يجب أن يكون بواسطة محلول عبار ذي  $pH=7$   
\* الضبط الثاني يجب أن يكون ب  $pH=4$  إذا كان المحلول المدروس حمضيا أو ب  $pH=9$  إذا كان المحلول المدروس قاعديا .  
– بعد الانتهاء من القياسات يجب غسل الإلكتروود بالماء المقطر ووضعها في غمدها الوقائي .

### ج – دقة قياس الـ pH .

#### تمرين :

لنعتبر محلولاً مائياً ، حيث يعطي قياس pH المحلول القيمة 3,20 حسب هذه الإشارة تكون دقة قياس الـ pH من رتبة 0,05 يعني أن  $3,15 \leq pH \leq 3,25$   
1 – ما هو تأطير تركيز الأيونات  $H_3O^+$  ؟

$$10^{-3,25} \leq 10^{-pH} \leq 10^{-3,15}$$

$$10^{-3,25} \leq [H_3O^+] \leq 10^{-3,15}$$

$$5,623.10^{-4} \text{ mol / } \ell \leq [H_3O^+] \leq 7,079.10^{-4} \text{ mol / } \ell$$

حساب الارتياح المطلق :

$$\Delta [H_3O^+] = \frac{7,079.10^{-4} \text{ mol / } \ell - 5,623.10^{-4} \text{ mol / } \ell}{2} = 0,7.10^{-4} \text{ mol / } \ell$$

$$[H_3O^+] = 6,3 \pm 0,7.10^{-4} \text{ mol / } \ell$$

2 – ما هي دقة تحديد تركيز الأيونات  $H_3O^+$  ؟

حساب دقة القياس أو الارتياح النسبي :

$$\frac{\Delta [H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{7.10^{-5}}{6,3.10^{-4}} = 0,11$$

### III – التحولات الكلية وغير الكلية .

#### 1 – إبراز تحول غير كلي .

##### النشاط التجريبي 1

نصب في حوالة معيرة سعتهما  $V_0=500,0\text{ml}$  مملوءة بالماء المقطر ، حجما  $V=1,00\text{ml}$  من حمض الإيثانويك  $CH_3COOH$  الموجود في قنينة لصيقتها تحمل المعلومات الموجودة على الوثيقة جانبه .

بعد تجانس المحلول المحصل عليه نقيس pH المحلول المحصل عليه بواسطة جهاز pH – متر ، نحصل على النتيجة التالية :  $pH=3,10$  .

1 – اكتب معادلة التفاعل حمض – قاعدة الذي يحدث بين حمض الإيثانويك والماء .

acide acétique 99 - 100%  
pur

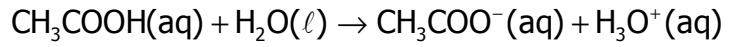
$C_2H_4O$        $M=60,05\text{g/mol}$

Point de cristallisation     $16,0-16,6^\circ\text{C}$

$CH_3COOH$  % 99,5       $d=1,05$

خلال هذا التفاعل يحدث انتقال البروتونات من حمض المزدوجة  
 $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$  إلى قاعدة المزدوجة  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$ .

معادلة التفاعل كالتالي :



2 - أحسب كمية المادة البدئية لحمض الإيثانويك المستعمل .  
 لدينا كمية المادة البدئية لحمض الإيثانويك هي :

$$n_i = \frac{m_i}{M}$$

$$d = \frac{\rho_{\text{acide}}}{\rho_{\text{eau}}} \Rightarrow \rho_{\text{acide}} = d \cdot \rho_{\text{eau}}$$

$$\rho_{\text{acide}} = \frac{m}{V} \Rightarrow m_i = \rho_{\text{acide}} \cdot V = d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V$$

$$n_i = \frac{d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V}{M}$$

$$n_i = \frac{1,05 \times 1 \times 10^3 \times 1 \times 10^{-3}}{60} = 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

3 - أنشئ الجدول الوصفي لتطور المجموعة الكيميائية .  
 انطلاقا من قيمة pH حدد التقدم النهائي للتفاعل .

المعادلة الكيميائية		$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
الحالة	التقدم	كميات المادة			
البدئية	0	$n_i$	بوفرة	0	0
خلال التفاعل	x	$n_i - x$	بوفرة	x	x
النهائية	$x_{\text{max}}$	$n_i - x_{\text{max}}$	بوفرة	$x_{\text{max}}$	$x_{\text{max}}$

- المتفاعل المحد هو حمض الإيثانويك لأن الماء دائما يوجد بوفرة .  
 - التقدم الأقصى :

$$n_i - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow 1,75 \cdot 10^{-2} - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol} / \ell$$

استقرار pH الخليط التفاعلي على القيمة 3 يدل على أن المجموعة توجد في حالتها النهائية أي أن تركيز الأيونات  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  في هذه الحالة هو :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,1} \approx 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / \ell$$

حسب جدول التقدم أن :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$  فإن التقدم النهائي للتفاعل هو :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = x_f \Rightarrow x_f = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V_f$$

$$x_f = 1,7 \cdot 10^{-2} \times 500 \cdot 10^{-3} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

3 - قارن التقدم النهائي والتقدم الأقصى . ماذا تستنتج ؟

$X_f < X_{max}$  التقدم النهائي أصغر من التقدم الأقصى

وتكون كمية حمض الإيثانويك في الحالة النهائية هي :

$$n_f(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_i - x_f \Rightarrow n_f(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,71 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

نستنتج أن المتفاعل المحد لم يخفف كلياً وبالتالي فالتحول المدروس ليس كلياً ، فكل المتفاعلات والنواتج تتواجد معا في الحالة النهائية .

## 2 - نسبة التقدم النهائي .

لمقارنة التقدم النهائي لتفاعل مع تقدمه الأقصى نعرف مقدار يسمى **نسبة التقدم النهائي** للتفاعل

$$\tau = \frac{X_f}{X_{max}} \text{ حيث } \tau \text{ بالحرف } \tau$$

وهو مقدار بدون وحدة .  $0 < \tau < 1$  ويمكن أن ، نعبر عنه بنسبة مئوية .

**ملحوظة :** في حالة  $\tau = 1$  أي أن  $X_f = X_{max}$  يعني أن التفاعل كلي .

4 - أحسب نسبة التقدم النهائي في النشاط السابق .

$$\tau = \frac{X_f}{X_{max}} = \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{0,0175} = 2,3 \cdot 10^{-2} = 2,3\% \text{ لدينا حسب العلاقة :}$$

وهذا يدل على أن 2.3 من بين 100 جزيئة لحمض الإيثانويك هي التي تفاعلت مع الماء . أي أن التفاعل محدود ( غير كلي )

## 3 - منحنيا تطور تحول كيميائي .

### المناولة 2 في النشاط التجريبي 1

نضيف حوالي 0,50g من بلورات الإيثانوات الصوديوم  $\text{CH}_3\text{COONa}$  فنلاحظ أن pH يأخذ قيمة 5,10 .

1 - كيف تطورت قيمة pH ؟

$$\text{pH}_2 > \text{pH}_1 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_1 < [\text{H}_3\text{O}^+]_2$$

2 - في أي منحنى تطورت المجموعة الكيميائية ؟

مما يدل على أن المجموعة تطورت في منحنى تناقص الأيونات  $\text{H}_3\text{O}^+$  ، أي في المنحنى غير المباشر لمعادلة التفاعل .

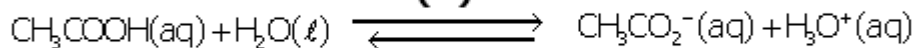
3 - قارن منحيي التطور في الحالتين .

تطورت المجموعة في منحنى اختفاء الأيونات  $\text{H}_3\text{O}^+$  لأن الحجم بقي ثابتا تقريبا ، وبالتالي فإن

المجموعة تطورت في المنحنى غير المباشر لمعادلة التفاعل .

المنحنى المباشر

(1)



(2)

المنحنى غير المباشر

نستنتج أن التفاعل الحاصل يحدث في منحين نقول أن هذا **التفاعل محدود** ونمذجه بالمعادلة الكيميائية التالية مع استعمال الإشارة التالية :  $\rightleftharpoons$

ونعمم هذه النتيجة بالنسبة لجميع تفاعلات حمض - قاعدة على الشكل التالي :

يحدث خلال تفاعل كيميائي غير كلي ، تفاعل في المنحين . ( المباشر وغير المباشر لمعادلة التفاعل )

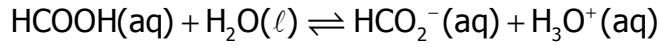
## IV - حالة توازن مجموعة كيميائية .

تعريف حالة توازن مجموعة كيميائية

مثال :

نحضر محلولاً (S) لحمض الميثانويك HCOOH بإذابة  $n_i = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  من حمض الميثانويك في الماء الخالص للحصول على 1l من محلول (S) .

تكون المجموعة المحصلة مقر تحول كيميائي نمذجه بتفاعل معادلته :



يبين قياس pH المحلول (S) أن التقدم النهائي للتفاعل هو :  $x_f = 0,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

ما تركيب المجموعة في الحالة النهائية ؟

نشئ جدول التقدم لتطور المجموعة الكيميائية :

المعادلة الكيميائية		$\text{HCOOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^{\text{-}}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
الحالة	التقدم	كميات المادة			
البدئية	0	$n_i(\text{HCOOH})$	بوفرة	0	0
خلال التفاعل	x	$n_i - x$	بوفرة	x	x
النهائية	$x_f$	$n_i - x_f$	بوفرة	$x_f$	$x_f$

في الحالة النهائية وحسب جدول التقدم لدينا :

$$n_f(\text{HCOO}^-) = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = x_f = 0,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

وبالنسبة لحمض الميثانويك لدينا :

$$n_f(\text{HCOOH}) = n_i - x_f = 5,00 \cdot 10^{-3} - 0,86 \cdot 10^{-3} = 4,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

يلاحظ أن المجموعة في الحالة النهائية تتكون من المتفاعلات والنواتج التي تبقى كمية مادتها ثابتة خلال الزمن أي أن المجموعة الكيميائية في حالة توازن كيميائي .

نعم هذه النتيجة :

يمكن خلال التحول الكيميائي لبعض المجموعات ، أن نحصل على حالة تتواجد فيها

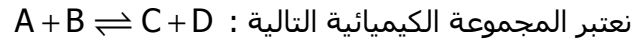
المتفاعلات والنواتج معا بنسب ثابتة . تسمى هذه الحالة النهائية ، حالة التوازن

الديناميكي.

### V - التفسير الميكروسكوبي لحالة التوازن الديناميكي .

تكون مجموعة كيميائية في حالة توازن كيميائي ، إذا بقيت درجة الحرارة والضغط وتراكيز المتفاعلات والنواتج ثابتة خلال الزمن .

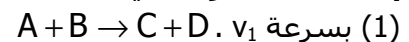
كيف نفسر ميكروسكوبيا هذا اللاتطور ؟ وما مدلول التوازن الكيميائي من وجهة النظر الميكروسكوبية ؟



ماذا نعني بحدوث تفاعل بين A و B ؟ يعني أن تصادمهما يؤدي إلى تكون نوعان كيميائيان C و D وذلك نتيجة التصادمات الفعالة والتي تؤدي إلى تكسير الروابط فحين هناك تصادمات غير فعالة لا تغير الروابط .

فكلما كان تراكيز الأنواع الكيميائية كبيرة ، كان احتمال الالتقاء والتصادمات الفعالة كبيرا وبالتالي تكون سرعة التفاعل أكبر .

إذا كانت المجموعة في الحالة البدئية تضم النوعين A و B فإن التفاعل يحدث بدئيا في المنحى المباشر



- ينتج عن تزايد تقدم هذا التفاعل ، خلال الزمن :
- تناقص كميتي النوعين A و B وبالتالي تناقص عدد التصادمات الفعالة بينهما مما يؤدي إلى تناقص السرعة  $v_1$  .
  - تزايد كميتي النوعين C و D وبالتالي تزايد عدد التصادمات الفعالة بينهما مما يؤدي إلى تزايد السرعة  $v_2$  في المنحى غير المباشر  $C + D \rightarrow A + B$
- عند تساوي سرعتين  $v_1$  و  $v_2$  فإن كمية مادة المتفاعل A التي يستهلكها التفاعل المباشر تساوي كميته المتكونة خلال التفاعل في المنحى غير المباشر . أي أن التراكيز المولية للمجموعة تبقى ثابتة خلال الزمن . لكن على مستوى السلم الماكروسكوبي يظهر وكأن المجموعة لا تتطور ، لأن درجة الحرارة والضغط و pH لا تتغير .